

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Redoxaktive Chelat-Liganden auf Basis von Wolfram Alkinkomplexen mit $\alpha$ -Phosphanylalkinen

## Kumulative Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Kai Helmdach, geb. am 20.10.1989 in Peine

Rostock, 23.06.2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2014 bis April 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Abteilung für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Leibniz-Institut für Katalyse e. V.

Datum der Verteidigung: 24. Oktober 2017





## **ERKLÄRUNG**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 23.06.2017

.....

KAI HELMDACH



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden die Ergebnisse zur Synthese von funktionellen Chelat-Liganden auf Basis von Tp-Wolframkomplexen (Tp = Trispyrazolylborate) mit *side-on* gebundenen Donoralkinen  $\eta^2\text{-C}_2(\text{D})_2$  (D = PR<sub>2</sub>, N(H)R, S<sup>-</sup>) präsentiert. Die stufenweise elektrophile Substitution am Acetylenkomplex-Templat erwies sich als fruchtbare Strategie für eine späte Funktionalisierung des Alkins mit *P*-Donoren. Die auf diese Weise erhaltenen Diphosphane zeichnen sich durch einen großen sterischen Anspruch und einen ausgezeichnet reversiblen, metallzentrierten Oxidationsprozess aus. In ihrer oxidierten, paramagnetischen Form vermögen diese über die terminalen Phosphane gasförmiges NO bei Raumtemperatur in einer bemerkenswerten Reaktion zu spalten. Durch die Synthese und Isolierung einer Vielzahl von polynuklearen Komplexen wurde die besonders große Flexibilität der [W]{C<sub>2</sub>(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} Einheit verdeutlicht, die eine Koordination als Chelat-Ligand für verschiedenste Metallzentren ermöglicht.

Außerdem wurde mit der nukleophilen Substitution eine weitere elementare Reaktion zur Einführung von Donoratomen am Diidoacetylenkomplex-Templat untersucht. Bei Einsatz von Benzylamin als Nukleophil konnte die Umlagerung der zentralen CC-Einheit zu einem beispiellosen Amidiniumcarbin beobachtet werden. Die Kombination der elektrophilen Substitution mit klassischer Schutzgruppentechnik führte zur Synthese des ersten *P,S*-gemischtsubstituierten Alkins, das als hervorragender Brückenligand ein W<sup>II</sup>- mit einem Ru<sup>II</sup>-Zentrum verbindet. Dieser heterobimetallische Komplex zeigt Konfigurationsisomerie, die bei Oxidation in eine Redoxisomerie mündet. In Abhängigkeit der vorliegenden Molekülgeometrie wird entweder das eine oder das andere Metallzentrum oxidiert.

## Summary

This thesis reports on the results about the synthesis of functional chelating ligands based on Tp-Tungsten complexes (Tp = trispyrazolylborates) bearing *side-on* donor-substituted alkynes of the type  $\eta^2\text{-C}_2(\text{D})_2$  (D = PR<sub>2</sub>, N(H)R, S<sup>-</sup>). Late stage functionalization of the alkyne ligand with P-donors was achieved by a stepwise electrophilic substitution strategy applied on an acetylene complex template. The obtained diphosphines are characterized by a large steric demand and a metal-based oxidation process of excellent reversibility. The oxidized, paramagnetic complexes can split gaseous NO with their terminal phosphine groups in a remarkably clear reaction. The synthesis and isolation of a variety of polynuclear complexes renders the [W]{C<sub>2</sub>(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} moiety a high flexibility adapting to different metal centres upon coordination in a chelating manner.

In addition, nucleophilic substitution on a diidoacetylene complex template was examined as an alternative to incorporate donor atoms on the alkyne ligand. Using benzylamine as nucleophile led to rearrangement of the central CC-moiety to an unprecedented amidinium carbene. Combination of electrophilic substitution with classical protecting-group-technique led to success on the synthesis of the first *P,S*-mixed donoralkyne as part of a dinuclear heterobimetalllic W<sup>II</sup> / Ru<sup>II</sup> complex showing configuration isomerism, which leads to redox isomerism upon 1e-oxidation. Depending on the geometry of the molecule either one or the other metal centre is oxidized.

## **DANKSAGUNG**

Mein besonderer Dank gilt meinem Chef und Förderer Prof. Dr. Wolfram Seidel, den ich nicht nur für seinen fachlichen Rat und ansteckende Motivation, sondern in vielen mittäglichen Diskussionsrunden auch für seine sympathische und meinungsstarke Persönlichkeit zu schätzen lernte. Ich bedanke mich für die außergewöhnliche thematische Freiheit, die es mir ermöglichte den Fokus meiner Chemie stetig zu vergrößern. Seiner großzügigen Unterstützung ist es zu verdanken, dass ich die Erfolge unserer Zusammenarbeit regelmäßig bei Konferenzen, die mich bis ans andere Ende der Welt geführt haben, vielen Menschen präsentieren konnte.

Bei meinen ehemaligen Bachelorstudenten Stephan Dörk und Katrin Schröder bedanke ich mich für die hervorragend geleistete Arbeit und den Mut sich mit mir auf neue, unerprobte Chemie einzulassen.

Meiner ehemaligen Betreuerin Julia Semmler danke ich für die geduldige experimentelle Ausbildung, die den Grundstein dieser Arbeit gelegt hat. Meinen ehemaligen Laborkollegen Manuel Folk, Steffen Kleinschmidt, Julia Rüger und Elisa Erdmann sei für einen angenehmen Laboralltag, vielen Tipps und Hilfestellungen und vor allem freundschaftlichen Umgang während der ersten Phase der Promotion gedankt.

Der aktuellen Generation um Helge Lange, Stephan Ludwig, und Christopher Timmermann bin ich für eine ebenso gute Arbeitsatmosphäre und großem Verständnis für meine altersbedingte Oberschlaumeierei in der letzten Phase meiner Promotion dankbar. Ich schätze es sehr, dass sie die Themen dieser Promotion aufgenommen haben und bin gespannt auf ihre Ergebnisse.

Dr. Jörg Harloff und Regina Brosin danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei meiner Aufgabe als Betreuer von anorganischen Praktika.

Bei Nadja Kohlmann aus unserem Sekretariat möchte ich für ihre stets nette und freundliche Unterstützung bei verwaltungstechnischen Angelegenheiten danken.

Den vielen Mitgliedern des Arbeitskreises Schulz und des Arbeitskreises Köckerling sowie Werkstattmeister Peter Kumm sei für ihre Hilfe und Leihgaben von Gerätschaften und Chemikalien gedankt.

Bei Isabel Schicht und Dr. Alexander Villinger möchte ich mich für das Messen zahlreicher Kristalle und die Einführung in die Röntgenstrukturanalytik bedanken, die es mir ermöglicht hat selbst kristallographisch tätig zu werden. Die erhaltenen Strukturen sind zu einem wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit geworden.

Der NMR Abteilung um Brigitte Goronzi, Heike Borgwaldt und Dr. Dirk Michalik bin ich für das Messen unzähliger Proben, wovon die meisten auch noch mit speziellen Wünschen meinerseits versehen waren, zu Dank verpflichtet. Der MS-Analytik Abteilung um Sigrun Roßmeisl und Dr. Christine Fischer danke ich für das Vermessen zahlreicher Proben mittels ESI-MS. Bei Dr. Dirk Hollmann bedanke ich mich für das Vermessen meiner paramagnetischen Proben mittels EPR-Technik. Dr. Enrico Barsch möchte ich für die Gelegenheit danken, mit ihm einige zeitaufgelöste *stopped flow* IR Messungen durchführen zu können.

Der vielleicht wichtigste und persönlichste Dank geht an meine Eltern Jürgen Helmdach und Katy Helmdach sowie meinen Geschwistern Daniel Helmdach und Bastian Helmdach, die mit allem, aber sicher nicht mit einem Doktor der Chemie in der Familie gerechnet haben. Ihre nicht endende Unterstützung und Wertschätzung meines persönlichen Werdegangs berühren mich sehr. Meiner weiteren, international verstreuten Familie und langjährigen Freunden danke ich für die gern angenommenen Auszeiten und Erholungen vom Studium. Zum Schluss möchte ich mich bei Mareike Hüttenschmidt bedanken, die während des letzten Jahres als meine Partnerin zu meinem wichtigsten Bezugspunkt geworden ist und mich jeden Morgen und Abend daran erinnert, dass Atome und Moleküle nicht das sind wonach ich im Leben strebe.

Vielen lieben Dank!



one day. i am goiingtogrow wings. a  
chemichal reaCtion. hysterical & useless.

Thom Yorke – Radiohead





# INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis .....	II
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	III
Anmerkungen zu den Abbildungen .....	III
1 Zielsetzung .....	1
2 Motivation & bisheriger Kenntnisstand.....	2
2.1 Funktion von Redoxaktiven Liganden .....	2
2.2 Heteroatom-Donorsubstituierte Alkinkomplexe .....	3
3 Diskussion der Ergebnisse .....	10
3.1 N,N'-Substitution im Donoralkinkomplex.....	10
3.2 P,P'-Substitution im Donoralkinkomplex.....	15
3.3 Gemischtsubstituierte Donoralkinkomplexe .....	33
4 Literaturverzeichnis .....	41
5 Publikationen .....	49
5.1 Dual nucleophilic substitution at a W(II) $\{\eta\}^2$ -coordinated diidoacetylene leading to an amidinium carbyne complex .....	51
5.2 Synthesis and activation potential of an open shell diphosphine.....	69
5.3 Sterically encumbered metalla-diphosphines: Unlocking alkyne rotation by Pt <sup>II</sup> coordination.....	119
5.4 About the Influence of Stepwise P Oxidation on the Coordination and Redox Chemistry of W-bisphosalkyne Complex Ligands .....	153
5.5 On the pursuit of a P,S substituted alkyne as a bifunctional bridging ligand for heterobinuclear complexes with tungsten and ruthenium.....	173
6 Anhang.....	195
6.1 Darstellung unpublizierter Verbindungen .....	195
6.2 Molekülstrukturen unpublizierter Verbindungen .....	207
6.3 Daten der Röntgenstrukturanalysen zu 6.2 .....	215
6.4 Lebenslauf.....	219

## II

# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>Ac</b>	Acetyl	<b>kov</b>	Kovalenz
<b>Äq.</b>	Äquivalent	<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (Substitution), Multiplett (NMR)
<b>Ar</b>	Aryl	<b>MHz</b>	Megahertz
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<b>Me</b>	Methyl
<b>ber.</b>	berechnet	<b>MeCN</b>	Acetonitril
<b>BDFE</b>	freie Bindungsdissoziationsenthalpie	<b>MeIMe</b>	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
<b>Bn</b>	Benzyl	<b>MeIPr</b>	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
<b>br</b>	broad	<b>MS</b>	Massenspektrometrie/-spektrum
<b>bzw.</b>	beziehungsweise	<b><sup>n</sup>BuLi</b>	<sup>n</sup> Butyllithium
<b>Ch</b>	Chalcogen	<b>NHC</b>	<i>N</i> -Heterocyklische Carbene
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>NMR</b>	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>COSY</b>	correlation spectroscopy (NMR)	<b>o</b>	<i>ortho</i> (Substitution)
<b>CV</b>	Cyclovoltammetrie	<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<b>DCM</b>	Dichlormethan	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>δ</b>	Chemische Verschiebung (NMR)	<b>p</b>	<i>para</i> (Substitution)
<b>DEPT</b>	distortionless enhancement by polarization transfer (NMR)	<b>ppm</b>	parts per million
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie	<b>q</b>	Quartett (NMR)
<b>diphos</b>	Trivialname für <i>dppe</i>	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>DMAP</b>	4-Dimethylaminopyridin	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>dmpe</b>	Bis(dimethylphosphanyl)ethan	<b>s. a.</b>	siehe auch
<b>dppe</b>	Bis(diphenylphosphanyl)ethan	<b>sh</b>	<i>shoulder</i> (IR)
<b>EA</b>	Elementaranalyse	<b>sep</b>	Septett (NMR)
<b>EPR</b>	<i>electron paramagnetic resonance</i> (Elektronenspinresonanz)	<b>TBAF</b>	Tetrabutylammoniumfluorid
<b>ESI</b>	Elektrospray-Ionisation	<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
<b>et al.</b>	et alii/alliae (und andere)	<b>theo.</b>	theoretisch
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Diethylether	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>Fc</b>	Ferrocen	<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>gef.</b>	gefunden	<b>Tp'</b>	Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
<b>HAT</b>	<i>hydrogen atom transfer</i> (Wasserstoffatomabstraktion)	<b>Tp*</b>	Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat
<b>HMBC</b>	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (NMR)	<b>vdW</b>	van der Waals
<b>HSQC</b>	<i>heteronuclear single quantum correlation</i> (NMR)	<b>vide</b>	siehe oben
<b>Idipp</b>	1,3-Bis-2,6-diisopropylphenylimidazol-2-yliden	<b>supra</b>	
<b>in situ</b>	vor Ort	<b>VE</b>	Valenzelektron
<b>in vacuo</b>	unter Vakuum Bedingungen	<b>vgl.</b>	vergleiche
<b><sup>i</sup>Pr</b>	iso-Propyl	<b>vs</b>	<i>very strong</i> (IR)
<b>IR</b>	Infrarot	<b>VT</b>	temperaturabhängig
<b>J</b>	Kopplungskonstante (NMR)	<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
		<b>xs.</b>	<i>excess</i> (Überschuss)

## VOM SI-SYSTEM ABWEICHENDE EINHEITEN

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = $10^6$ s <sup>-1</sup>
	Hz	Hertz	1 Hz = s <sup>-1</sup>
Länge	Å	Ångström	1 Å = $10^{-10}$ m
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273,15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1cm <sup>3</sup> = $10^{-6}$ m <sup>3</sup>
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup>
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	1cm <sup>-1</sup> = 100 m <sup>-1</sup>
Zeit	d	Tag	1 d = 86400 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

## ANMERKUNGEN ZU DEN ABBILDUNGEN

Hinweise auf die **Abbildungen A1** bis **A14** beziehen sich auf Abbildungen von Molekülstrukturen, die im Anhang unter 6.2 gesondert gesammelt sind.

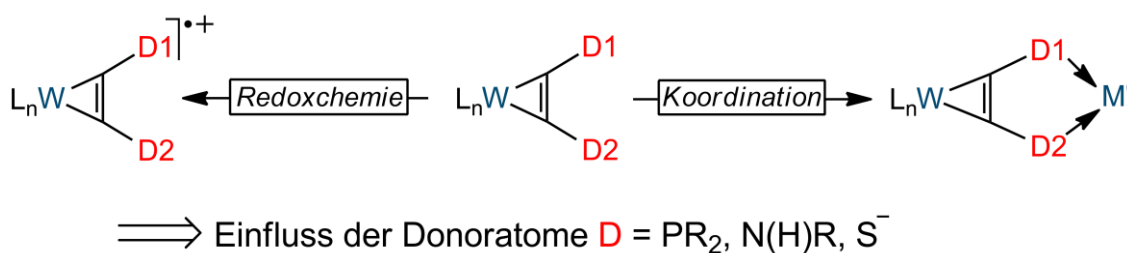
Alle in dieser Arbeit gezeigten Molekülstrukturen im Kristall sind soweit nicht anders angegeben als ORTEP-Modell (Software: Mercury 3.8) gezeigt, dessen Ellipsoide 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen. Wasserstoffatome, separierte Anionen und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht entfernt worden.



# 1 ZIELSETZUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verhalten von Heteroatomen in  $\alpha$ -substituierten Donoralkinen  $D_1-C_2-D_2$  in ihren *side-on* Wolframkomplexen zu untersuchen. Für verschiedene Donorkombinationen ( $N+N'$ ,  $P+N$ ,  $P+S$  und insbesondere  $P+P'$ ) gilt es den Einfluss dieser Alkinsubstituenten auf die Redox- und Koordinationschemie zu bestimmen (**Schema 1**).

**Schema 1** Einfluss der Donoratome auf Redox- und Koordinationschemie ihrer Komplexe.



Für die einkernigen Alkin Komplexe mit terminalen Phosphan-Substituenten stellt sich die Frage einer möglichen Radikalreaktivität am Phosphor, während bei mehrkernigen Komplexen mit verschiedenen Übergangsmetallen die Frage einer möglichen Redoxisomerie zu beantworten ist. Die Bisphosphanylacetylenkomplexe sollen elektronisch, sterisch und hinsichtlich ihrer »Härte« nach dem HSAB-Konzept von PEARSON durch Variation der Phosphansubstituenten modifiziert und deren Einfluss auf Redox- und Koordinationschemie des Komplexes aufgeklärt werden. Für die Synthese der gewünschten Komplexe gilt es eine modulare Strategie zu entwickeln, die die nukleophile und als auch die elektrophile Einführung von Heteroatomen direkt am Wolfram-Acetylenkomplex ermöglicht. Im nächsten Schritt sollen in Analogie zu den gut untersuchten Acetylendithiolat-Systemen neue polynuklearen Komplexe synthetisiert werden, in denen das verbrückende Alkin soweit möglich im  $\eta^2-C, C'-\kappa^2-D_1, D_2$ -Bindungsmodus vorliegt.

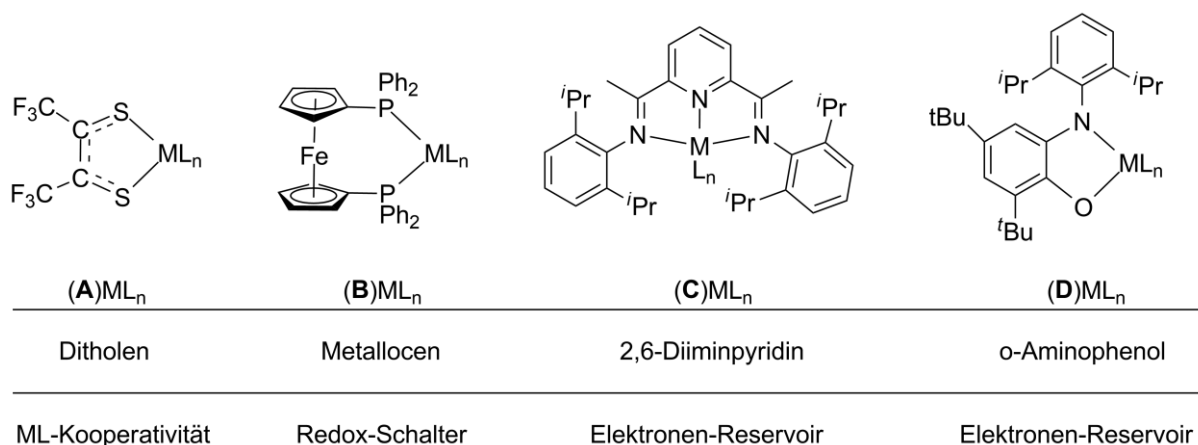
Sowohl die einkernigen Komplexliganden als auch die mehrkernigen Verbindungen gilt es mit »state of art« Spektroskopie und Analysemethoden vollständig zu charakterisieren. Für die Aufklärung der molekularen Struktur sollen die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und multinukleare NMR Techniken bzw. EPR für paramagnetische Verbindungen genutzt werden. Besondere Bedeutung kommt der Aufklärung des Redoxverhaltens mittels Cyclovoltammetrie zuteil. Im Idealfall können die auf diese Weise elektrochemisch generierten Spezies in einer stöchiometrischen Reaktion mit einem geeigneten Redoxreagenz auch in Substanz nachvollzogen werden.

## 2 MOTIVATION & BISHERIGER KENNTNISSTAND

### 2.1 FUNKTION VON REDOXAKTIVEN LIGANDEN

Die Terme »redoxaktiv« und »redox non-innocent« werden oftmals synonym für die Beschreibung von Liganden verwendet, die an Redoxreaktionen des Komplexes teilnehmen.<sup>[1]</sup> Streng genommen meint »redox non-innocent« jedoch nur die Art von ambivalenten Liganden, die eine genaue Zuordnung der Oxidationszustände des Zentralmetalls und der des Liganden erschwert (bspw. NO).<sup>[2]</sup> Der Begriff »redoxaktiver Ligand« umfasst vielmehr all diejenigen Liganden, die einen definierten Redoxprozess aufweisen, gleichwohl ob dieser vom Metall direkt beeinflusst ist oder nicht.<sup>[3]</sup> Sie können dabei verschiedenste Funktionen übernehmen und ungewöhnliche Reaktionen ermöglichen.<sup>[4]</sup> Die Inspiration für den Einsatz solcher Liganden kommt aus der Bioanorganik, die sich schon lange mit dem Zusammenspiel aminosäurebasierter Liganden und Metallen in Enzymen beschäftigt.<sup>[5]</sup> So findet man bspw. im aktiven Zentrum der gut untersuchten Galactose-Oxidase ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mit einem Tyrosin-Radikalliganden, die in einem 2e-Transferschritt kooperativ wirksam sind.<sup>[6]</sup> Die biomimetischen Katalysen von WIEGHARDT und CHAUDHURI oder GRÜTZMACHER basieren auf diesem Wissen.<sup>[7]</sup>

**Schema 2** Ausgewählte Beispiele anwendungsorientierter redoxaktiver Liganden, deren Grundbaustein und Funktion im katalytisch aktiven Komplex.



Dithiolene (**A**, **Schema 2**) sind klassische, redoxaktive Liganden, die bspw. bei der Reinigung von Ethen-Gas genutzt werden können. So bindet  $[\text{Ni}(\text{A})_2]$  selektiv  $\text{C}_2\text{H}_4$  über die beiden Liganden und gibt es bei elektrochemischer Reduktion wieder frei, wie WANG und STIEFEL zeigen konnten.<sup>[8]</sup> Diese Abhängigkeit der Substrat-Bindungsaffinität von der Oxidationsstufe des Komplexes findet sich auch bei den homoleptischen Rutheniumkomplexen mit 2-Phosphanylthiophenolat Liganden von GRAPPERHAUS.<sup>[9]</sup> Der bekannteste, redoxaktive Phosphan-Ligand ist jedoch das 1,1'-

Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (*dppf*; **B**), das es schon seit über 50 Jahren gibt.<sup>[10]</sup> So weiß man heute viel über seine Koordinationschemie und Anwendung als Ligand in der Katalyse.<sup>[11]</sup> Doch überraschenderweise wird von der Redoxaktivität des Ferrocen-Rückgrats in den meisten Fällen kein Gebrauch gemacht, selbst wenn diese in den dinuklearen Komplexen reversibel ist.<sup>[12]</sup> Erst spät erkannte man den Nutzen von *dppf* und seinen Derivaten als Redox-Schalter, der reversibel Katalysen an- oder ausschalten kann.<sup>[13]</sup> Wichtig für diese Funktion ist, dass die Verfügbarkeit des Katalysators durch eine deutlich verringerte Löslichkeit oder verminderte Substrat-Bindungsaffinität entscheidend beeinflusst wird.<sup>[14]</sup> Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Katalysatoren, in denen Ferrocenyle und andere Redox-Schalter eingebaut sind (C-C Kupplung,<sup>[15]</sup> Cyclisierung,<sup>[16]</sup> Hydroalkoxylierung,<sup>[17]</sup> Isomerisierung,<sup>[18]</sup> verschiedenste Polymerisationen,<sup>[19]</sup> Olefinmetathese,<sup>[20]</sup> N<sub>2</sub>-Fixierung<sup>[21]</sup> und Oxidation von H<sub>2</sub><sup>[22]</sup>). Eine weitere wichtige Funktion findet sich bei redoxaktiven Liganden wie 2,6-Diiminpyridin (**C**) oder *o*-Amidophenolaten (**D**), die im Komplex als Elektronen-Reservoir fungieren können.<sup>[23]</sup> Typische Elementarreaktionen eines Katalysezyklus wie die oxidative Addition oder reduktive Eliminierung gehen mit 2e-Transferschritten einher, die normalerweise von Metallen wie Eisen oder Cobalt vermieden werden. Durch temporäre Aufnahme und Abgabe von Elektronen im Liganden können Übergangsmetalle der ersten Periode wie Fe<sup>II</sup>,<sup>[24]</sup> Co<sup>III</sup>,<sup>[20d,25]</sup> Cu<sup>II</sup><sup>[26]</sup> oder auch exotischere Metallzentren wie U<sup>IV</sup><sup>[27]</sup> oder Zr<sup>IV</sup><sup>[28]</sup> diese Reaktionsschritte im Zuge einer Multielektronen Transformation bewältigen, ohne ihren meist vorteilhaften Oxidationszustand zu ändern. In solchen Komplexen zeigen sie ein den Edelmetallen ähnliches Reaktionsverhalten und könnten somit teuren Katalysatoren Konkurrenz machen.<sup>[29]</sup>

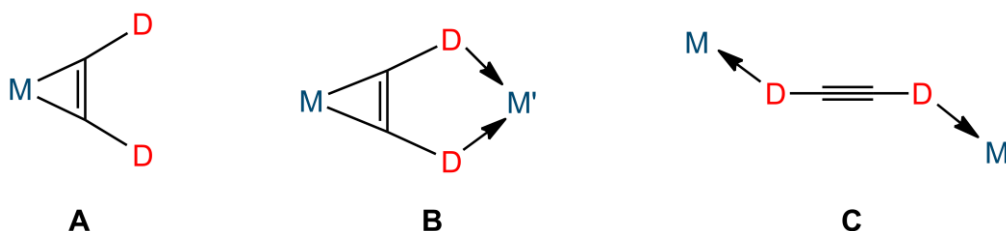
Funktionale Donoratom-substituierte Alkinkomplexe mit Wolfram oder Molybdän könnten sich dank ihrer definierten und stabilen Oxidationsstufen ebenfalls für solche Funktionen eignen. Durch die große Variabilität und die relativ einfache Modifizierbarkeit der Ligandensphäre könnten sie eine wertvolle Alternative zu den bereits bekannten redoxaktiven Liganden darstellen.

## 2.2 HETEROATOM-DONORSUBSTITUIERTE ALKINKOMPLEXE

Donoralkine sind elektronenreiche Derivate des Acetylens mit Heteroatomen in beiden  $\alpha$ -Positionen, die über freie Elektronenpaare verfügen. Vornehmlich kommen dabei Hauptgruppenelemente aus der zweiten und dritten Periode wie *N* (Amine/Amide), *O* (Ether/Alkoholate), *P* (Phosphane/Phosphide) oder *S* (Sulfide/Thiolate) zum Einsatz, die sich durch Wahl der Substituenten R bspw. bei Phosphanen  $-PR_2$  oder Erzeugung einer negativen Ladung bei R = H durch

Deprotonierung bspw. zu Amiden  $-N(R)^-$  in ihrer Donorstärke beeinflussen lassen. Ein solches Donoralkin besitzt verschiedene Möglichkeiten an Übergangsmetalle zu binden. Zum einen kovalent im klassisch metallorganischen Sinn, indem das ungesättigte Alkinrückgrat seitlich (*side-on*) als zwei bis vier Elektronendonator auftritt (**Schema 3, A**); zum anderen vermögen beide Donoratome über ihre freien Elektronenpaare jeweils koordinative Bindungen einzugehen (**C**).

**Schema 3** Mögliche Bindungsmodi für  $\alpha$ -donorsubstituierte Alkine mit einem oder zwei Übergangsmetallen.



$D = -NR_2, -NR^-, -OR, -O^-, -PR_2, -PR^-, -SR, -S^-$ .

Beide Bindungstypen eignen sich grundsätzlich für die Verbrückung mehrerer Metallzentren über das Donoralkin, wobei jedoch die Kombination im  $\mu-\eta^2-C,C'-\kappa^2-D,D'$ -Bindungsmodus die stabilsten polynuklearen Verbindungen ergibt (**B**). Infolge der *side-on* Koordination an einem Metallzentrum winkeln die Alkinsubstituenten, hier die Donoratome, ab und ermöglichen so die chelatartige Bindung eines zweiten Metalls. Solche mehrkernigen Systeme sind üblicherweise in mehreren Oxidationsstufen stabil und zeigen interessante Phänomene wie hohe Absorptivität, Gemischtvalenz, Redox- oder Bindungsisomerie, die aus der elektronischen Kommunikation und Kooperativität der Metalle über die Alkinbrücke hinweg resultieren. Trotz ihrer vielversprechenden Eigenschaften sind Donoralkinkomplexe in Hinblick der Donoratomsorte recht unterschiedlich stark untersucht worden, wenn sie denn überhaupt Gegenstand bisheriger Forschung waren.

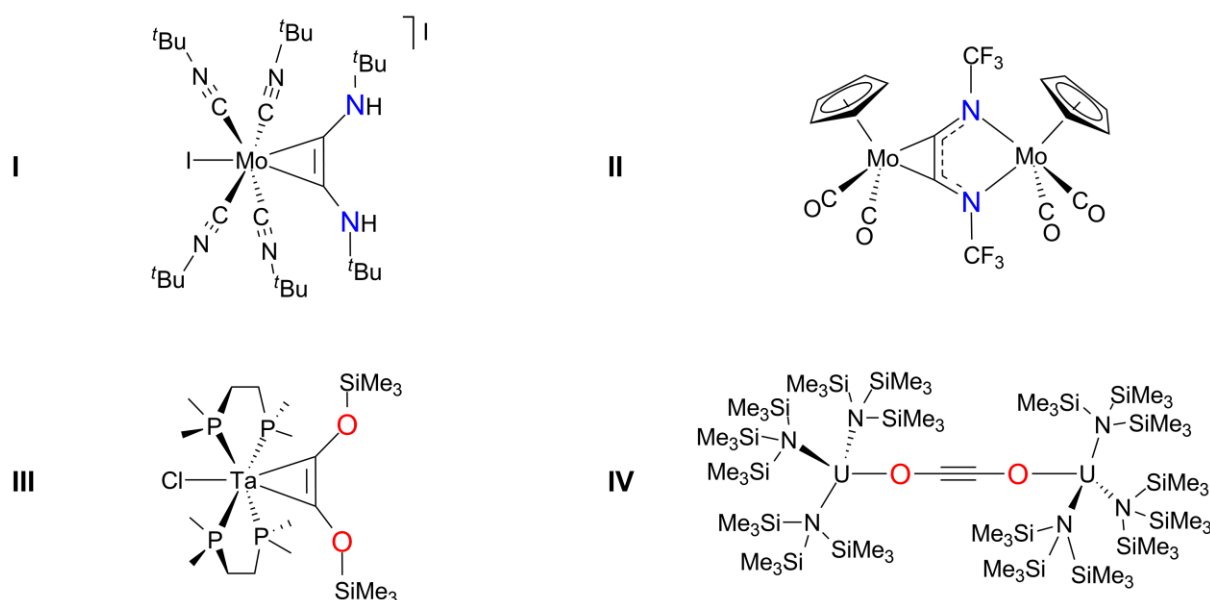
### 2.2.1 Gleiche Donorsorte in beiden $\alpha$ -Positionen

Bereits LIPPARD zeigte, dass  $N,N'$  substituierte Alkine durch reduktive Kupplung zweier Isocyanidliganden direkt am  $Mo^{II}$  erhalten werden können (**I**).<sup>[30]</sup> In ausgewählten Fällen entstehen in unübersichtlichen Reaktionen dinukleare Komplexe, die jedoch die gleichen Metalle auf beiden Seiten des Alkins aufweisen, worüber COTTON bei Niob-Komplexen<sup>[31]</sup> und LENTZ<sup>[32]</sup> bei Molybdän-Verbindungen (**II**) berichtet haben. LIPPARDS Vermutung, dass Bisaminocarbene wichtige Intermediate solcher reduktiven Kupplung darstellen,<sup>[33]</sup> konnte später von CHISHOLM<sup>[34]</sup> und von FILIPPOU<sup>[35]</sup> in umfangreichen Studien nachgewiesen werden. Allerdings sind viele der Diaminoacetylenkomplexe anfällig für die  $C,C'$ -



Bindungsspaltung in zwei einzelne Carbin- oder Isocyanidliganden; ein Verhalten, das am eindrucksvollsten von POMBEIRO beschrieben worden ist. Der von ihm untersuchte Alkinkomplex  $[\text{Mo}(\text{Me}(\text{H})\text{NC}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})(\text{dppe})_2(\text{F})][\text{BF}_4]$  lässt sich reversibel mit zwei Äq. Base in den Bisisocyanidokomplex  $[\text{Mo}(\text{CNMe})_2(\text{dppe})_2]$  überführen.<sup>[36]</sup> Die Umkehrreaktion gelingt mit zwei Äq.  $\text{HBF}_4$  unter Abgabe eines Äq.  $\text{BF}_3$ . Aktuellere Literatur über Diaminoalkinkomplexe finden sich bei FILIPPOU<sup>[37]</sup> bzw. TAMM und ROSENTHAL,<sup>[38]</sup> die direkt die schwierig herzustellenden freien Alkine  $\text{R}_2\text{NC}_2\text{NR}_2$  mit tertiären Amin-Gruppen für die Komplexierung nutzen, wobei allerdings oftmals auch die isomeren Diaminodicarbenkomplexe isoliert werden.<sup>[39]</sup>

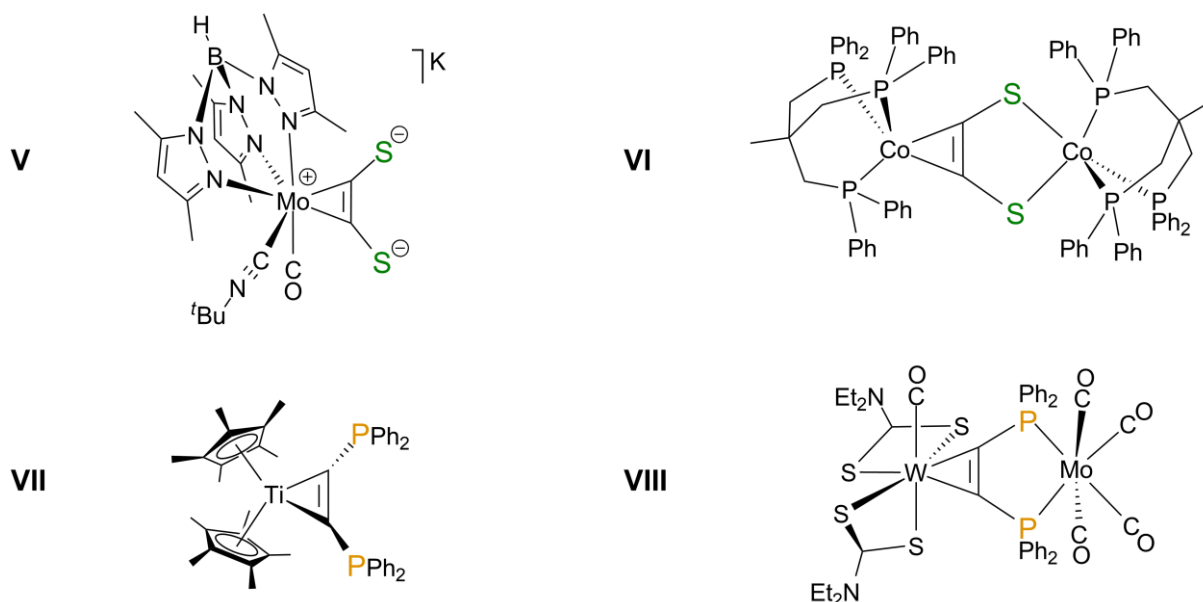
**Schema 4** Ausgewählte Beispiele für  $\eta^2$ -Alkinkomplexe (linke Seite) und dinukleare Komplexe (rechte Seite) mit Donoren der zweiten Periode.



Sauerstoffsubstituierte Alkine wurden bisher im Rahmen der metallorganischen Chemie nur sporadisch untersucht. Umso erstaunlicher ist, dass die Anfänge dieser Chemie bis 1834 zurückreichen. LIEBIG hatte flüssiges Kalium mit CO zur Reaktion gebracht und eine schwarze, luftempfindliche Masse der Bruttozusammensetzung »KCO« erhalten.<sup>[40]</sup> Erst mehr als 100 Jahre später wurde die Synthese in flüssigem Ammoniak wiederholt und die Struktur des nun deutlich reineren Reaktionsproduktes über Pulverdiffraktometrie als Kaliumacetylendiolat  $\text{K}_2[\text{OC}_2\text{O}]$  identifiziert.<sup>[41]</sup> Die erste Komplexverbindung mit einem solchen Alkin konnte dann LIPPARD präsentieren, der zwei CO Liganden im  $[\text{Ta}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2(\text{Cl})]$  ebenfalls unter reduktiven Bedingungen zur Kupplung brachte und das entstandene Acetylendiolat mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  abfing (III).<sup>[42]</sup> Dieser Acetylendisilyletherkomplex konnte in einer folgenden Arbeit noch in das entsprechende koordinierte Acetylendiol  $[\text{Ta}(\text{H})(\text{HOC}_2\text{OH})_2(\text{dmpe})_2(\text{Cl})][\text{Cl}]$  umgewandelt werden.<sup>[43]</sup> Die reduktive Kupplung

zweier CO Liganden findet sich auch für Vanadium,<sup>[44]</sup> Niob,<sup>[45]</sup> Molybdän<sup>[46]</sup> und Uran. Bei letzteren gelangt man interessanterweise zu dinuklearen Uran-Verbindungen des Typs  $[(L_nU)(OC_2O)(UL_n)]$ , bei denen Acetylendiolat als linearer Brückenligand im  $\mu\text{-}\kappa^1\text{-O-}\kappa^1\text{-O'}$  Bindungsmodus vorliegt, wie CLOKE und GREEN herausfanden.<sup>[47]</sup> Bei einem Überschuss von CO reagiert das Acetylendiolat im Komplex unter CO-Insertion allerdings weiter zu anderen Brückenliganden des Typs  $(C_nO_n)$   $n = 3$ ,<sup>[48]</sup> 4<sup>[49]</sup>. Erst ARNOLD gelang die eindeutige Synthese von  $[(L_3U)(OC_2O)(UL_3)]$   $L = N(SiMe_3)_3$  (**IV**) aus  $[UL_3]$  und CO-Gas bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durch die Nutzung einer sterisch anspruchsvolleren Ligandensphäre an den Uranzentren, die eine weitere CO-Insertion verhindert.<sup>[50]</sup>

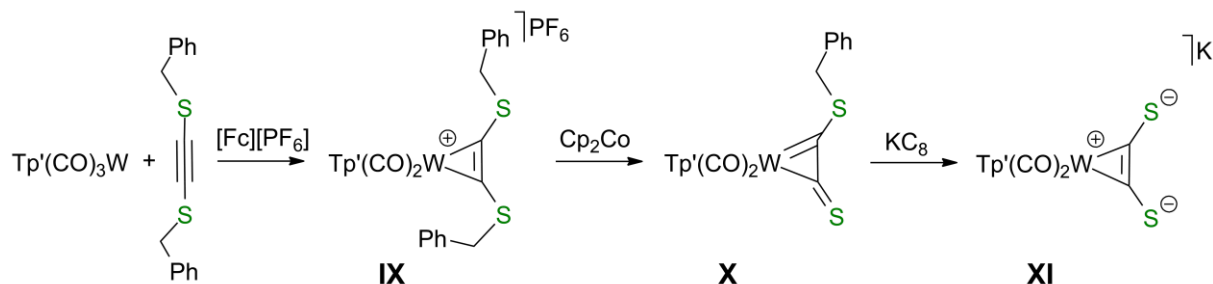
**Schema 5** Ausgewählte Beispiele für  $\eta^2$ -Alkinkomplexe (linke Seite) und dinukleare Komplexe (rechte Seite) mit Donoren der dritten Periode.



Ersetzt man den Sauerstoff beim Acetylendiol(at) formal durch sein schwereres Homologes aus der dritten Periode, den Schwefel, kommt man zum Acetylendithiol(at). Dieses Alkin ist intrinsisch sehr instabil und lagert zu stabileren Isomeren um, wie in theoretischen Arbeiten gezeigt werden konnte.<sup>[51]</sup> Die entsprechenden Acetylen-1,2-disulfide, wie das 2,5-Dithiahex-3-in  $[MeSC_2SMe]$ , sind dagegen isolierbar und fanden ihren Einsatz in der metallorganische Chemie durch CONNOR,<sup>[52]</sup> ANGELICI<sup>[53]</sup> und GLEITER<sup>[54]</sup>. Überraschenderweise wurde der zusätzliche koordinationschemische Nutzen der Donoratome durch die Koordination einer einzelnen Sulfid-Funktion von  $[CpW(MeSC_2SMe)_2(Cl)]$  am  $[RuCp(PMe_3)_2]^+$ -Baustein in diesen Publikationen lediglich angedeutet. Erst mit den Untersuchungen des Arbeitskreises SEIDEL wurde das volle koordinationschemische Potential dieser Verbindungsklasse als Brückenligand für polynukleare Komplexe erkannt und

umfassend beschrieben. Die schrittweise Dealkylierung der stabilen Disulfide  $\text{RSC}_2\text{SR}$  direkt am  $\eta^2\text{-C,C'}$ -Komplex (**Schema 6**) mündet schließlich im *side-on* gebundenen Acetylendithiolat,  $\text{acdt}^{2-}$ , welches als vieratomiges, ambidentes Dianion eine reichhaltige Koordinationschemie zeigt.<sup>[55]</sup>

**Schema 6** Stufenweise Abspaltung von Benzylschutzgruppen durch Reduktion am Komplexemplat zum Acetylendithiolat,  $\text{Tp}' = \text{Tris}(\text{dimethylpyrazolyl})\text{borat}$ .



Es hat sich erwiesen, dass insbesondere Benzyl- und (Trimethylsilyl)ethylsubstituenten als Schutzgruppen für solche Transformationen geeignet sind, da diese stöchiometrisch durch Reduktion bzw. Nukleophile entfernbar sind. Im anionischen Molybdänkomplex  $[\text{K}][\text{Tp}'\text{Mo}(\text{CO})(\text{CNCMe}_3)(\text{SC}_2\text{S})]$  (**V**) konnte das *side-on*  $\text{C,C'}$ -gebundene Dithiolat sogar kristallografisch nachgewiesen werden.<sup>[56]</sup> Einige Jahre später fand man in der zweikernigen Dicobaltverbindung  $[(\text{triphos})\text{Co}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C,S-}\eta^2\text{-C',S'-SCCS})\text{Co}(\text{triphos})]$  triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan den  $\text{C}_2\text{S}_2$ -Baustein in einer sehr ungewöhnlichen *transoiden* Anordnung vor und konnte dessen Isomerisierung zum stabileren  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C'}$ - $\kappa^2\text{-S,S'}$ -Isomer (**VI**, Bindungstyp **B** aus **Schema 3**) spektroskopisch verfolgen.<sup>[57]</sup> In weiteren Arbeiten wurde das Metallzentrum der *S*-Donoralkinkomplexe systematisch variiert und die Schutzgruppentechnik vereinfacht.<sup>[58]</sup> Bei Erfolg konnte deren Komplexierung mit weiteren Metallkomplex-Bausteinen zu zwei bis achtkernigen Verbindungen erreicht werden.<sup>[55d,56,59]</sup> Insbesondere die mehrkernigen Verbindungen zeigen dabei ein ausgeprägtes Maß an elektronischer Kommunikation zwischen den Metallzentren über den ungesättigten Brückenliganden, was sich bei Oxidation oder Reduktion dieser Verbindungen zur entsprechenden paramagnetischen Spezies besonders bemerkbar macht.

Die Koordinationschemie von Bisphosphanylacetylenen wird zwar seit langem untersucht, ist aber zumeist auf ein einziges Derivat, dem Bis(diphenylphosphanyl)acetylen (*dppa*), beschränkt und wird damit immer noch deutlich unterschätzt. Die erstmalige Synthese von *dppa*, das mittlerweile sogar kommerziell erhältlich ist, erfolgte 1956 durch HARTMANN<sup>[60]</sup>, und mit der aufkommenden Popularität von Phosphan-Liganden wurde dessen koordinationschemisches Potential bald erkannt.

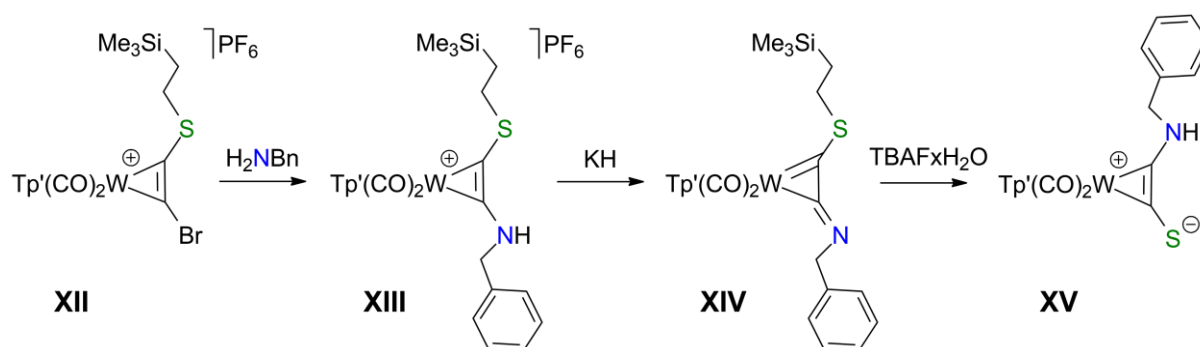
Basierend auf frühen Arbeiten von CARTY und EFRATY wurden bis heute zahlreiche polynukleare Verbindungen mit *dppa* als linearen Brückenliganden im  $\mu\text{-}\kappa^1\text{-P-}\kappa^1\text{-P}'$ -Bindungsmodus (Bindungstyp **C**) charakterisiert, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.<sup>[61]</sup> Aufgrund der klaren Dominanz der *end-on* Koordination über die *lone pairs* der *P*-Atome wurde nur vereinzelt von Komplexen berichtet, in denen das Alkin *side-on* über die Dreifachbindung der Kohlenstoffatome an ein Metall bindet und die Phosphansubstituenten weiter als potentielle Donoren zur Verfügung stehen.<sup>[62]</sup> Im *dppa*-Komplex  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2(\kappa^1\text{-P-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)]$  nach TEMPLETON ließ sich schließlich durch Entfernung eines CO Liganden die Umwandlung vom *end-on* in den *side-on* Bindungsmodus erzwingen.<sup>[63]</sup> POWELL und WENT nutzten dann folgerichtig den entstandenen Komplexliganden, um eine Reihe von heterobimetallischen Chelatkomplexen bspw. mit  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**VIII**, Bindungstyp **B**) vorzustellen.<sup>[64]</sup> Überraschenderweise scheiterte REHDER trotz entsprechender Bemühungen, analoge Komplexe mit dem strukturell charakterisierten  $\eta^2$ -Alkincomplex  $[\text{Nb}(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)]$  zu erhalten.<sup>[65]</sup> Neuere Arbeiten finden sich vor allem zu clusterartigen Verbindungen, in denen ein *dppa* meist mehr als zwei Metalle miteinander verknüpft.<sup>[66]</sup> Bemerkenswert sind darüber hinaus die Ergebnisse von ROSENTHAL, der das Reaktionsverhalten von Gruppe-4 Metallocenen und *ansa*-Metallocenen gegenüber *dppa* zu  $\eta^2$ -Alkincomplexen (**VII**) studierte.<sup>[67]</sup> Für das entsprechende Zirkonium Analoga  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)]$  wurde dabei eine seltene Form einer Bindungsdynamik gefunden, bei der in Lösung abwechselnd eine der beiden Phosphansubstituenten zusätzlich zum Alkinrückgrat am Metall bindet (»*Flip-Flop*« Wechselwirkung).

### 2.2.2 Unterschiedliche Donorsorte am Alkin

Neben den homodonorsubstituierten Alkinen ist auch die Kombination unterschiedlicher Donoren denkbar. Obwohl einige Synthesen in der organischen Chemie beschrieben sind,<sup>[68]</sup> finden sich nur sehr wenige Beispiele für Verbindungen mit Metallen. Die Kupplung von Heteroatom-substituierten Carbinen ( $\text{MC-NR}_2$ ,  $\text{MC-SR}$ ,  $\text{MC-PR}_3$ ) mit einem Carbonylliganden in *cis*-Stellung am Metall liefert in der Regel zuverlässig die entsprechenden  $\eta^2\text{-C,C'}$ -Ketenylkomplexe, die sich auch als Alkynylalkoholate beschreiben lassen.<sup>[34,69]</sup> Der Sauerstoff kann dabei in einem weiteren Schritt mit einem elektrophilen Reagenz zum entsprechenden Ether reagieren. HILLHOUSE und RHEINGOLD ließen den Wolfram-Phosphankomplex  $[\text{W}(\text{Cl})_2(\text{PMePh}_2)_4]$  mit Kohlenstoffsuboxid  $\text{OC}_3\text{O}$  reagieren, wobei ebenfalls eine Kupplung, hier zum  $[\text{W}(\text{Cl})_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2(\text{Ph}_2\text{MePC}_2\text{O})]$ , zu beobachten ist.<sup>[70]</sup> Für die Donorkombinationen *P,N*, *P,S* und *S,N* finden sich dagegen keine Beispiele für  $\text{C,C'}$ -Bindungskupplungen in der Literatur. Daher stehen diese schon seit einigen

Jahren im Fokus der Arbeitsgruppe SEIDEL. Das *S,N*-Alkinsystem wurde kürzlich erfolgreich publiziert und zeigt, dass die nukleophile Substitution mit primären Aminen von 1-Halogen-2-heteroatomalkinen direkt am Komplex erfolgen kann.<sup>[71]</sup> Der so synthetisierte Donoralkinkomplex **XIII** kann deprotoniert und mit TBAF in den  $\eta^2$ -C,C'-Thioketenylaminkomplex **XV** überführt werden, wobei die Aminfunktion durch das Kristallwasser des TBAF protoniert wird (**Schema 7**). Nach erneuter Deprotonierung erhält man in Lösung den anionische Komplex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-BnNC}_2\text{S})^-]$ , der sich nun bestens als Chelat-Ligand für eine Reihe von Übergangsmetallen eignet und mit passenden Metall-Precursoren abgefangen werden kann. Das analoge *P,S*-System wurde auf dieser Basis im Arbeitskreis Seidel in Ansätzen zwar bereits bearbeitet, die Darstellung mehrkerniger Komplexe war aber noch nicht von Erfolg gekrönt.<sup>[72]</sup> Das freie Alkin,  $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn}$ , konnte synthetisiert und isoliert werden; eine Koordination erfolgte aber ausschließlich *end-on* über das Phosphoratom am Wolframzentrum. Die nukleophile Substitution am halogensubstituierten Alkinkomplex wie oben für Amine beschrieben ließ sich im Zuge dieser Untersuchungen nur sehr bedingt auf *P*-Nukleophile wie Phosphide übertragen. Obwohl ermutigende spektroskopische Daten (IR, MS) gesammelt werden konnten, scheiterte die Isolierung solcher Komplexe in Substanz. Ein *P,N*-Alkinkomplex ist bisher ohne Beispiel.

**Schema 7** Synthese eines *S,N*-Donoralkinkomplexes am Templat nach SEIDEL.



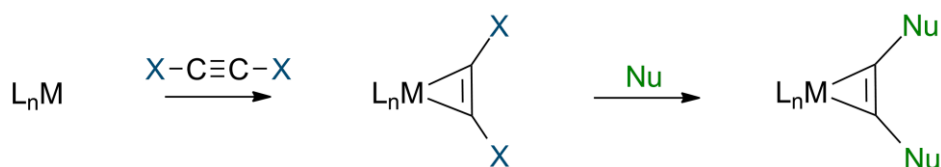
Es bleibt festzustellen, dass es an einer rationalen Synthese von  $\eta^2$ -Donoralkinkomplexen mangelt, die in einer einfachen Prozedur eine beliebige Wahl der Donoratome und deren Substituenten erlaubt. Eine neue Strategie sollte ohne größere Eingriffe in die direkte Ligandensphäre des Metalls auskommen, wie sie beispielsweise bei den Kupplungsreaktionen notwendig ist. Die Donoralkinkomplexe sollten dabei nicht ihre spezifischen Eigenschaften wie Bildung von stabilen Chelatkomplexen mit einem zweiten Metall oder reversible Redoxaktivität verlieren, um möglichst funktional zu bleiben.

### 3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

#### 3.1 *N,N'*-SUBSTITUTION IM DONORALKINKOMPLEX

Der modulare Aufbau von  $\eta^2$ -Diaminoalkinkomplexen soll über nukleophile Substitution von  $\eta^2$ -Dihalogenalkinkomplexen mit primären Aminen als Nukleophile erfolgen (**Schema 8**). Auf diese Weise wird die Verwendung der freien Diaminoalkine vermieden, die sich lediglich mit tertiären Aminen isolieren lassen.<sup>[39]</sup> Für die weitere Verwendung als Komplexligand ist es allerdings notwendig, durch Deprotonierung die wesentlich stärkeren Amido-Donorfunktionen zu erzeugen.<sup>[73]</sup>

**Schema 8** Nukleophile Einführung von Alkinsubstituenten am Komplex.

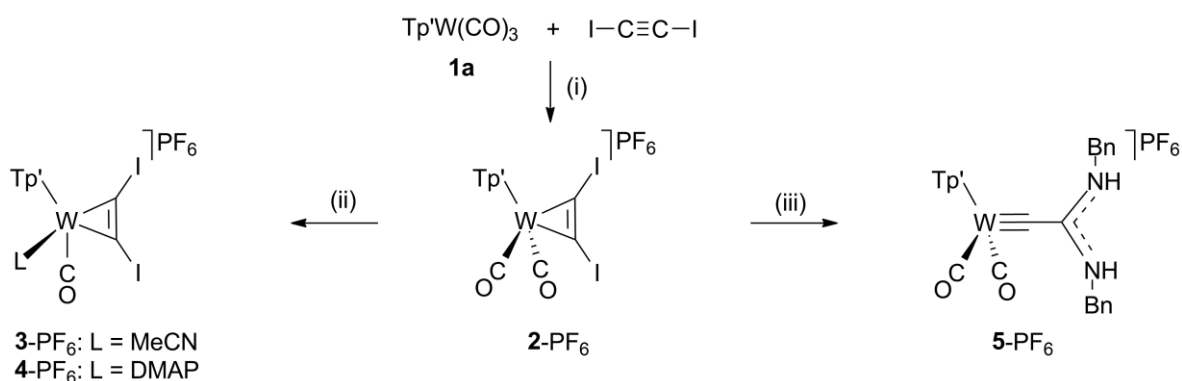


X = Halogen. Nu = Nukleophil.

Als Komplexbaustein  $L_nM$  wurde  $[Tp'W(CO)_2(L)]^+$  gewählt, dessen Verbindungen mit Alkinen, die vier Elektronen donieren, dank ihrer 18-Valenzelektronenschale als sehr stabil gelten.<sup>[74]</sup> Der *facial* koordinierende  $Tp'$ -Ligand schirmt eine Seite des Metalls konsequent ab und ermöglicht definierte Reaktivität auf der anderen Seite des Komplexes.<sup>[75]</sup> Die beiden Carbonylliganden können bei den geplanten Alkintransformationen stabilisierend auf den Komplex wirken, indem sie die dabei auftretenden Ladungsänderungen abfedern.

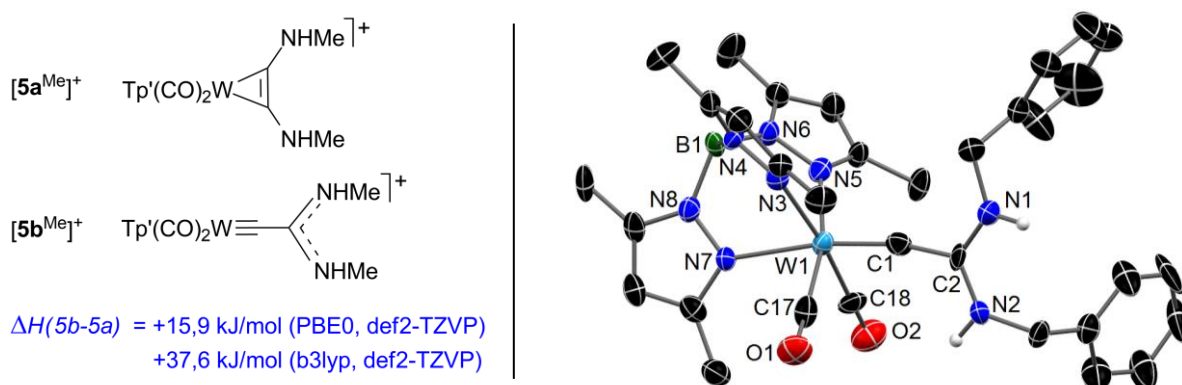
##### 3.1.1 Syntheseplan und -ausgang

In Anlehnung an TEMPLETON wurde  $IC_2I$ <sup>[76]</sup> mit  $[Tp'W(CO)_3]$  **1a**<sup>[77]</sup> und  $[Fc][PF_6]$ <sup>[78]</sup> als Oxidationsmittel zur Reaktion gebracht (**Schema 9**). Dabei entsteht der gewünschte Diiodoacetylenkomplex **2**<sup>+</sup>, der allerdings bei RT nicht lange stabil ist. Nichtsdestotrotz konnte die Koordination des Alkins durch IR- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie bestätigt werden. Zusätzlich wurden die Monocarbonyl-Derivate **3**-PF<sub>6</sub> und **4**-PF<sub>6</sub> synthetisiert und charakterisiert, wobei die Molekülstruktur von **4**<sup>+</sup> im Kristall an der *side-on* Koordination des  $IC_2I$  keinen Zweifel lässt. Im nächsten Schritt wurde die Reaktion von **2**<sup>+</sup> mit einem Überschuss an Benzylamin untersucht. Innerhalb weniger Minuten ließ sich ein Farbumschlag von tiefgrün nach braun beobachten. Im Anschluss konnte ein grüner Feststoff **5**-PF<sub>6</sub> isoliert werden, dessen ESI-MS und IR Spektrum tatsächlich den zweifachen Austausch von Iod zu sekundären Amin-Funktionen anzeigt ( $\nu_{NH} = 3358\text{ cm}^{-1}$ ).

**Schema 9** Synthese von **2**-PF<sub>6</sub> und dessen Reaktivität gegenüber Nukleophilen.

(i) [Fc][PF<sub>6</sub>], DCM. (ii) **3**-PF<sub>6</sub>: MeCN; **4**-PF<sub>6</sub>: DMAP, DCM. (iii) xs. BnNH<sub>2</sub>, DCM.

Überraschenderweise findet sich in der experimentell bestimmten Molekülstruktur (rechte Seite, **Abbildung 1**) kein Diaminoalkin, sondern eine beispiellose, isomere Amidiniumcarbin-Einheit. Entsprechend einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung findet man eine sehr kurze W1–C1-Bindungslänge von 1,80 Å,<sup>[79]</sup> während die Amidiniumeinheit über eine kurze CC-Einfachbindung von 1,45 Å mit dem Carbin-C verbunden ist. Eine Wechselwirkung des NCN- $\pi$ -Systems, in dem die positive Ladung stabilisiert ist, mit der M $\equiv$ C Bindung ist daher als geringfügig einzuordnen. Die Amidiniumeinheit sollte sich vielmehr um die C1C2-Bindungsachse frei bewegen können. Entsprechend findet man nur ein Signalset im NMR für beide Benzylgruppen. Die zentralen Kohlenstoffatome finden sich bei 159,9 ppm (C2) bzw. bei 248,1 ppm (C1) und tragen damit den stark unterschiedlichen Koordinationsumgebungen Rechnung.



**Abbildung 1** Berechnete Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  für Strukturisomere der Modellverbindung  $[\mathbf{5}^{\text{Me}}]^+$  bei Verwendung verschiedener Basissätze (links) und Molekülstruktur von  $\mathbf{5}^+$  im Kristall von **5**-PF<sub>6</sub> (rechts). Die beiden NH-Atome sind explizit gezeigt. Nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Kationen ist dargestellt.

Die beobachtete Reaktion erinnert an die recht gut untersuchten Alkin/Vinyliden Umlagerungen, die allerdings auf 2e-Donor Alkine beschränkt sind.<sup>[80]</sup> Um die Anzahl von 18 VE am Metall zu erhalten, muss ein 4e-Donor Alkin zu einem

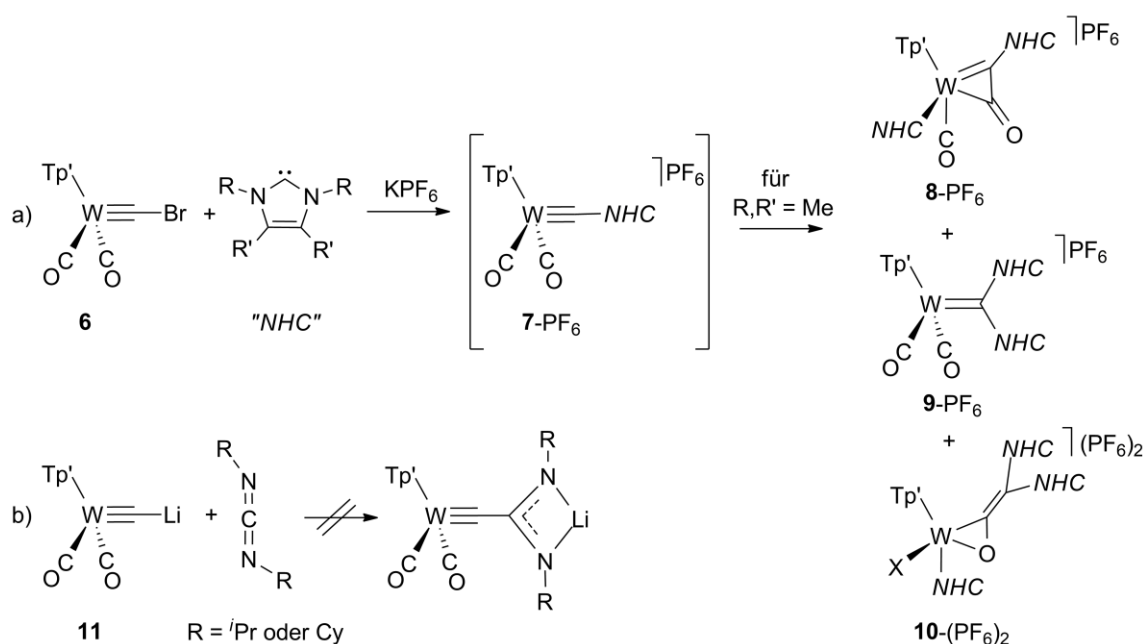


gewöhnlich instabilen Carbeniumcarbin umlagern. Erst durch die Aminosubstituenten in **5**<sup>+</sup> wird das Carbenium-Zentrum durch Resonanz stabilisiert. Für die hier beobachtete Umlagerung müssen außerdem kinetische Gründe ausschlaggebend sein, denn DFT-Rechnungen an der Modellverbindung [**5**<sup>Me</sup>]<sup>+</sup> zeigen doch, dass das Alkin-Isomer [**5a**<sup>Me</sup>]<sup>+</sup> thermodynamisch etwas stabiler ist (linke Seite, **Abbildung 1**). Trotz des unerwarteten Produktes wurde die Verwendung von **5**-PF<sub>6</sub> als Komplexligand in Betracht bezogen. Dazu wurde **5**-PF<sub>6</sub> zunächst mit KH zum Neutralkomplex **5** deprotoniert. Eine zweite Deprotonierung zu einem Amidinato-Typ Liganden<sup>[81]</sup> oder eine Koordinierung von **5** an ein zweites Metall gelang indes bisher nicht.

### 3.1.2 Alternative Wege zu Amidiniumcarbinen

Das neue Strukturmotiv eines Amidiniumcarbins in **5**-PF<sub>6</sub> führte zur Frage, ob solche Wolframcarbine mit  $\{-\{C(NR_2)_2\}^+\}$  Substituenten nicht auch über konventionellere Routen synthetisiert werden können. Einen rationalen Zugang zur Derivatisierung von Carbinen gibt es seit der Synthese halogensubstituierter Carbene durch LALOR und FERGUSON mit Molybdän- oder Wolframzentrum wie in [Tp'W(CO)<sub>2</sub>CBr] **6**.<sup>[82]</sup> Der Halogensubstituent lässt sich hier relativ einfach mit Lewis Basen nukleophil substituieren.<sup>[83]</sup> So ist bekannt, dass die Reaktion von **6** mit PPh<sub>3</sub> das Phosphoniumcarbin [Tp'W(CO)<sub>2</sub>C-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> **13a** ergibt.<sup>[84]</sup> Die Verwendung eines NHCs wie das Imidazolylden <sup>Me</sup>Ime<sup>[85]</sup> sollte also ebenfalls zu einem kationischen  $\{C(NR_2)_2\}^+$ -Carbin führen (**Schema 10**, a).

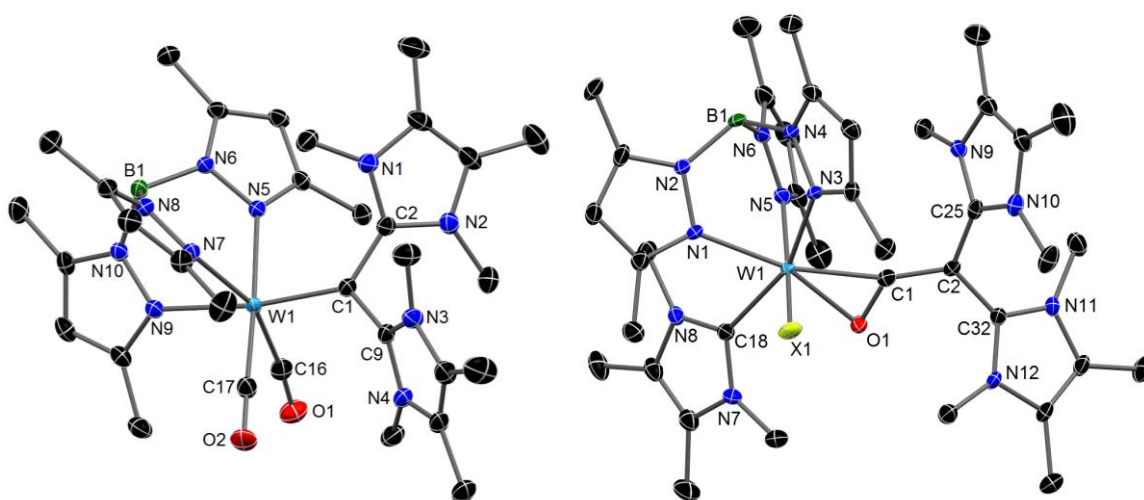
**Schema 10** Reaktion von NHCs mit einem Halogencarbinkomplex und mögliche Insertion von Carbodiimiden in dem analogen Lithiumcarbinkomplex.



Lösungsmittel für alle Reaktionen ist THF. X = Cl (18 %), F (82 %).



Eine alternative Strategie b) basiert auf der von HILL etablierten Umpolung des Carbin-C in **6** zu **11**,<sup>[86]</sup> um über die Insertion eines Carbodiimids direkt zur Amidinatofunktion zu gelangen. Für den Aufbau von organischen Alkynylamidinato-Liganden ist dieser Syntheseweg durchaus üblich.<sup>[87]</sup> Dennoch führte b) nicht zum Erfolg. Offensichtlich sind die verwendeten Carbodiimide nicht elektrophil genug, um in die C–Li Bindung insertieren zu können. Überraschenderweise wurde bei der Durchführung von a) trotz Variation der Reaktionstemperatur und der zugegeben Äquivalenten <sup>Me</sup>Ime stets eine Mischung von Reaktionsprodukten erhalten. Die eigentlich gesuchte Zielverbindung **7**<sup>+</sup> konnte zwar im ESI-MS nachgewiesen, aber nicht isoliert werden, da diese schnell mit einem zweiten oder gar dritten NHC-Molekül weiterreagiert. Entsprechend findet man im Massenspektrum auch die Folgeprodukte **8**<sup>+</sup>, **9**<sup>+</sup> und **10**<sup>2+</sup>, deren Molekülstrukturen über Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (**8**<sup>+</sup>: **Abbildung A1**; **9**<sup>+</sup> und **10**<sup>2+</sup>: **Abbildung 2**). Allerdings konnte nur der  $\eta^2$ -Ketenylkomplex **8**-PF<sub>6</sub> im mg-Maßstab von den anderen getrennt und isoliert werden. Der Versuch andere, sterisch anspruchsvollere NHCs wie <sup>Me</sup>IPr<sup>[85]</sup> oder kommerzielle erhältliches Idipp (dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) zu nutzen, führte zu keinerlei Reaktion mit **6**.



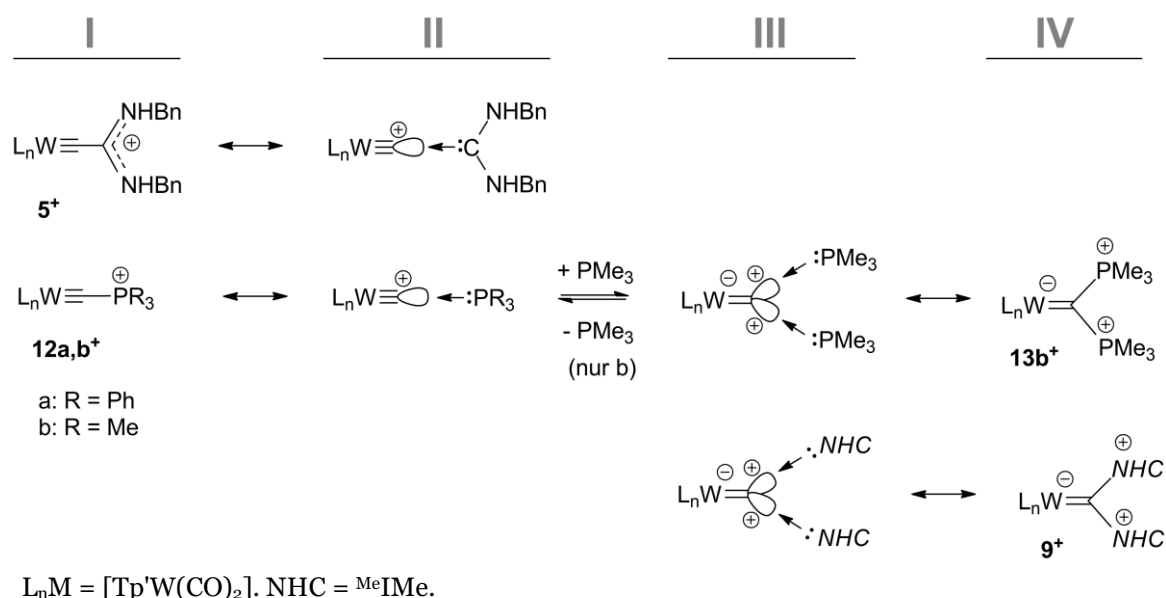
**Abbildung 2** Molekülstrukturen von **9**<sup>+</sup> (links) und **10**<sup>2+</sup> (rechts) im Kristall von **9**-PF<sub>6</sub>·0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. **10**-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Für **10**<sup>2+</sup> ist nur eine Lage der F/Cl Fehlordnung gezeigt (X1=F).

Unter den nachgewiesenen Produkten der Reaktion mit <sup>Me</sup>Ime findet sich mit **8**<sup>+</sup> ein bemerkenswertes Kupplungsprodukt vom Carbinkomplex **7**<sup>+</sup>. Wie bereits von anderen Carbinkomplexen bekannt, führt die Aufnahme eines siebenten Liganden (hier das zweite NHC Molekül) in die Ligandensphäre des Wolframs zur Kupplung des zum Carbin gedrängten Carbonylliganden mit eben diesem.<sup>[69a,69b,69f,88]</sup> Ähnliches lässt sich für die Entstehung von **10**<sup>2+</sup> postulieren. Es ist denkbar, dass **7**<sup>+</sup> nicht nur

nukleophil am Wolfram, sondern am auch am Carbin-C angegriffen wird. Dabei entsteht der gefundene Carbenkomplex  $9^+$ , der dann unter Umständen ein weiteres NHC Molekül am Metall aufnimmt. Die Folge sind Kupplung zum  $\eta^2\text{-C,C'}$ -Ketenyl, Oxidation und Abstraktion eines Halogenids vom Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{PF}_6^-$ -Anion. Es entsteht der  $\eta^2\text{-O,C}$ -Ketenylkomplex  $10\text{-(PF}_6)_2$ , ein formaler 16 VE-Komplex.

Die Verwandtschaft der gefundenen Verbindungen  $5^+$  und  $9^+$  mit den literaturbekannten Phosphoniumcarbin/carbenen  $12^+$  und  $13b^+$  wird in **Schema 11** deutlich. All diese Verbindungen lassen sich als Lewis-Base stabilisierte  $C_\alpha$ -Carbokationen verstehen, in denen der  $\alpha$ -Kohlenstoff entweder  $\text{sp}$ - (**II**) oder  $\text{sp}^2$ -hybridisiert (**III**) ist. In welchem Maße diese zweite Beschreibung zutrifft, kann über die spektroskopischen und strukturellen Daten evaluiert werden. Für die Carbene ( $5^+$  und  $12^+$ ) finden sich energiereiche CO-Valenzschwingungen ( $5^+$ : 2020/1936,  $12a^+$ : 2026/1940  $\text{cm}^{-1}$ ) und relativ niedrige chemische Verschiebungen für  $C_\alpha$  von 248/242 ppm, die eine Carbinium-Struktur (**II**) rechtfertigen. Für die Carbene ( $9^+$  und  $13b^+$ ) findet man dagegen niedrige CO-Valenzschwingungen ( $9^+$ : 1905/1771,  $13b^+$ : 1910/1785  $\text{cm}^{-1}$ ), markante  $\text{W-C}_{\text{sp}^2}$  Bindungslängen von ca. 2,01 Å und  $\text{C}_\alpha\text{-P}_{\text{PMe}_3}/\text{C}_\beta\text{-Einfachbindungen}$ , die eine Carben-Struktur mit elektronenreichem Metallzentrum und peripheren kationischen Substituenten wahrscheinlich machen (**IV**). Interessanterweise können die  $\text{PMe}_3$  Komplexe  $12b^+$  und  $13b^+$  durch Zugabe bzw. Abzug des Phosphans ineinander überführt werden und verbinden damit gewissermaßen das Carbin- (**I**, **II**) mit dem Carben-System (**III**, **IV**).<sup>[89]</sup>

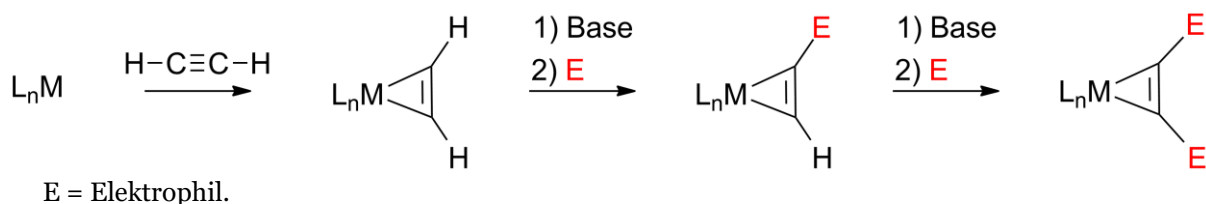
**Schema 11** Vergleich von Lewis-Basen stabilisierten Carbeniumkomplexen.



### 3.2 P,P'-SUBSTITUTION IM DONORALKINKOMPLEX

Der schrittweise Aufbau von  $\eta^2$ -Bisphosphanylalkinkomplexen soll ausgehend von Acetylenkomplexen über elektrophile Substitution am *side-on* gebundenen Alkin erfolgen (**Schema 12**). Die Deprotonierung eines solchen Acetylenkomplexes führt zum Acetylid, welches mit geeigneten Elektrophilen wie den kommerziell erhältlichen Chlorophosphanen  $\text{ClPR}_2$  *in situ* abgefangen werden kann. Auf diese Weise wird die Verwendung freier phosphansubstituierter Alkine, die zumeist *end-on* an ein Metall binden, vermieden. Außerdem könnten auf diese Weise Substituenten frei kombiniert werden, was eine systematische Variation des neuen Diphosphans hinsichtlich seiner Eigenschaften (sterischer Anspruch, Donorstärke usw.) ermöglicht.

**Schema 12** Elektrophile Einführung von Alkinsubstituenten am Komplex.



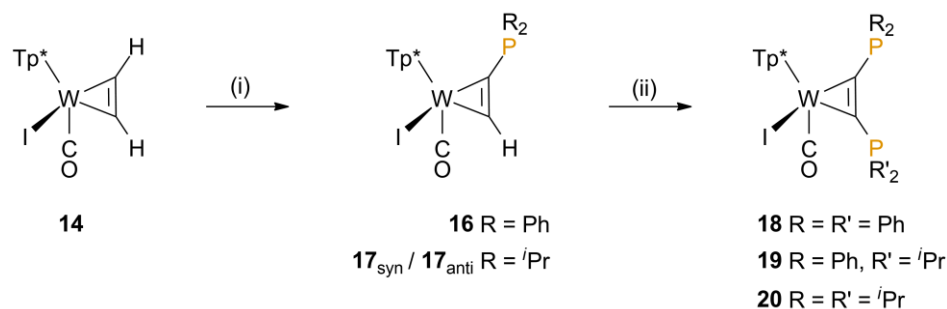
Von zentraler Bedeutung ist es, Nebenreaktionen der übrigen Liganden mit der benötigten Base und dem Elektrophil zu vermeiden. Um eine Isomerisierung der erhaltenden Produkte bei chiralem Metallzentrum zu verhindern, muss außerdem eine eingeschränkte Alkinrotation gewährleistet sein. Ein Acetylenkomplex, der diese Anforderungen erfüllt, ist  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{HC}_2\text{H})]$  **14**. Komplex **14** ist über eine vierstufige Synthese ausgehend von  $\text{KTp}^{*[\text{75a}]}$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  im Gramm-Maßstab zugänglich. Die beiden Acetylenwasserstoffatome finden sich im  $^1\text{H}$ -NMR als scharfe Signale bei 13,56 ppm (*syn* in Bezug auf den CO-Liganden) und hochfeldverschoben bei 12,36 ppm (*anti*), wobei letzteres über Anisotropie-Effekte der benachbarten Pyrazolringe stark beeinflusst ist. Für das gut untersuchte  $\text{Tp}'$ -Pendant  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{HC}_2\text{H})]$  findet man eine hohe Alkinrotationsbarriere von  $\Delta G^\#_{\text{rot}} = 79,5 \text{ kJ/mol}$  (vgl. dagegen  $38,9 \text{ kJ/mol}$  für  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{HC}_2\text{H})]^+$ ), die experimentell von TEMPLETON mithilfe VT-NMR Studien bestimmt wurde.<sup>[90]</sup> Dementsprechend regioselektiv verlaufen die von ihm berichteten Substitutionen nach **Schema 12** mit Iod-Alkanen als Elektrophil, wonach erst die *syn*- und dann die *anti*-Position substituiert wird. Um auch stärkere Elektrophile einsetzen zu können, ist in dieser Arbeit der vollständig methylierte  $\text{Tp}^*$ -Ligand verwendet worden, der im Gegensatz zu anderen  $\text{Tp}$ -Liganden keine elektrophile Substitution an den Pyrazolringen zulässt.<sup>[73,91]</sup> Die zusätzlichen Me-Substituenten führen dabei zu einem etwas elektronenreicheren Wolframzentrum, wie der Vergleich der CO-Valenzschwingungsbanden von  $\nu_s = 1980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}} = 1839 \text{ cm}^{-1}$  (**1a**, mit  $\text{Tp}'$ ) und  $\nu_s = 1970 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\nu_{\text{as}} = 1835 \text{ cm}^{-1}$  (**1b**, mit  $\text{Tp}^*$ ) zeigt. Ein erster Testversuch zur Koordination von Alkinen mit  $\text{PhC}_2\text{H}$  zeigt identisches Reaktionsverhalten beider Komplexe an (Verbindung **15**- $\text{PF}_6$ , s. a. **Abbildung A4** für dessen Molekülstruktur im Kristall).

### 3.2.1 Synthese und Reaktivität

Ausgehend von **14** gelang die schrittweise Synthese von drei neuen Bisphosphanylalkinkomplexe mit Phenyl- bzw. Isopropylsubstituenten **18-20** unter Beibehaltung des *side-on* Bindungsmodus (**Schema 13**). Als Base wurde  $n$ Butyllithium gewählt, das selbst bei überstöchiometrischen Einsatz nur zu den einfach deprotonierten Acetylidkomplexen führt. Diese stark farbigen Intermediate (dunkelblau bis schwarz) sind bei  $-80^\circ\text{C}$  stabil und reagieren bereitwillig mit Chlorophosphanen, wie bereits mit bloßen Auge am Aufhellen der Reaktionslösung zu erkennen ist.

**Schema 13** Stufenweiser Aufbau von Bisphosphanylalkinkomplexen.



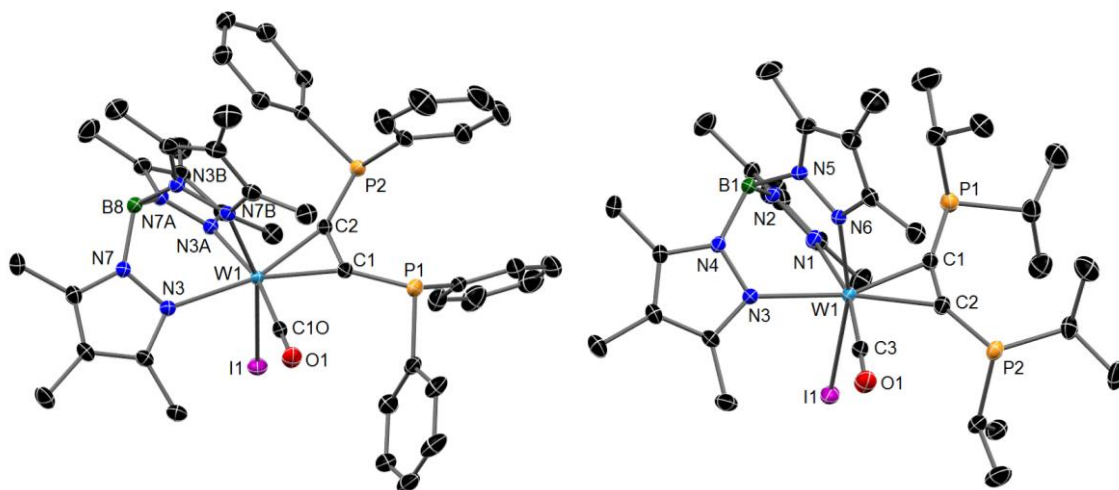
(i) 1)  $n\text{BuLi}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , THF; 2)  $\text{ClPR}_2$   $-80^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , THF.

(ii) 1)  $n\text{BuLi}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , THF; 2)  $\text{ClPR}'_2$   $-80^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , THF.

Die Isolierung der Monophosphanylalkinkomplexe **16** und **17** erlaubt nicht nur die Kombination verschiedener *P*-Substituenten (siehe Komplex **19**), sondern lässt auch den Aufbau gemischtsubstituierter Donoralkinkomplexe möglich erscheinen (s. a. Kapitel 3.3). Während für **16** nur das Isomer gefunden wird, in dem die  $\text{PPh}_2$ -Gruppe in der Pyrazoltasche des  $\text{Tp}^*$  angeordnet ist (*anti*), findet sich bei **17** stets eine Mischung aus *syn*- und *anti*-Isomer. Dieser fundamentale Unterschied steht im Widerspruch mit den von TEMPLETON gemachten Beobachtungen.<sup>[90a]</sup> Offensichtlich ist die Regioselektivität dieser Reaktion von der Art des eingeführten Substituenten abhängig und entspricht grob den Affinitäten der Alkinsubstituenten für die Pyrazoltasche mit  $\text{Aryl} > \text{H} > \text{Alkyl} > \text{lone pair}$ . Diese empirisch gefundene Reihenfolge wurde aus dem Studium dutzender  $\text{Tp}'\text{W}$ -Komplexe von TEMPLETON abgeleitet und scheint auch hier zu gelten.<sup>[92]</sup> Um eine verlässlichere Vorhersage über das Isomeren-Verhältnis der Produkte zu treffen, müsste das bei RT instabile Intermediat  $\text{Li-14}$  charakterisiert werden, was bisher nicht gelungen ist.

Wie aus der homogenen Katalyse bekannt ist, hat die Wahl der *P*-Substituenten erheblichen Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines

Diphosphines.<sup>[93]</sup> Dieser Einfluss überträgt sich über das Alkinrückgrat auf das Metallzentrum, was sich im IR anhand unterschiedlicher CO-Valenzschwingungen für **18** (1933 cm<sup>-1</sup>) und **20** (1907 cm<sup>-1</sup>) besonders bemerkbar macht. Die gefundenen chemischen Verschiebungen von 18,1 ppm und 20,0 ppm im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum von **18** ähneln stark dem Wert, den REHDER für Nb(CO)<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) angibt (18,6 ppm)<sup>[65]</sup>, und sind im Vergleich zum freien Alkin deutlich tieffeldverschoben (-32,0 ppm)<sup>[94]</sup>. Im Festkörper finden sich für **18** *bend-back angles* von ca. 135°, die zu einem PP-Abstand von 3,83 Å führen (**Abbildung 3**). Das ergibt nach CASEY einen verhältnismäßig großen natürlichen Bisswinkel von 112° vergleichbar mit dem von Xantphos (112°) oder Transphos (111°).<sup>[95]</sup> Diese Werte werden vom Komplex **20** deutlich übertroffen, dessen Alkinligand aufgrund seines schwächer ausgeprägten sp<sup>2</sup>-Charakters der metallgebundenen Kohlenstoffatome *bend-back angles* von ca. 153° und damit einen PP-Abstand von 4,54 Å aufweist. Eine Verwendung von **20** als Chelat-Ligand setzt demnach eine hohe Flexibilität innerhalb des Alkingerüsts voraus (s. a. Kapitel 3.2.3).



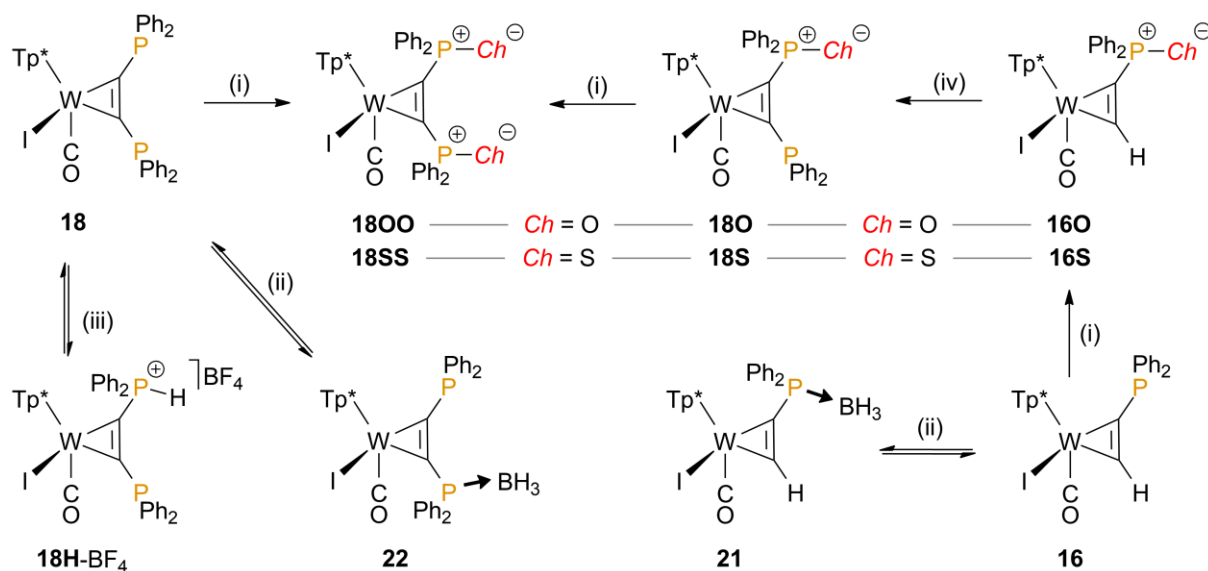
**Abbildung 3** Molekülstrukturen von **18** (links) und **20** (rechts) im Kristall von **18**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> bzw. **20**.

Das Reaktionsverhalten der Bisphosphanylalkinkomplexe im Vergleich zu gewöhnlichen Organophosphor-Verbindungen wurde am Beispiel des *dppa*-Komplexes **18** studiert (**Schema 14**). Dieser ist erstaunlich luftstabil und benötigt in Lösung an Luft mehrere Wochen, um vollständig zum Dioxid **1800** oxidiert zu werden. Eine deutlich schnellere Oxidation kann mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht werden. Es ist auffällig, dass die Zwischenstufe **180** nie in größeren Anteilen auftritt, was auf einen deutlich schnelleren zweiten Oxidationsschritt hindeutet. Ähnliches gilt für die Reaktion mit elementarem Schwefel, die allerdings langsamer verläuft und erhöhte Temperaturen erfordert. Um die wegen ihrer potenziellen Verwendung als hemilabile Liganden in der Katalyse interessanten monooxidierten Diphosphane (BPMOs)<sup>[96]</sup> zu



erhalten, ist es notwendig, auf die stufenweise Synthesestrategie zurückzugreifen. Bereits **16** lässt sich zu **16O** bzw. **16S** oxidieren und dann in einer elektrophilen Substitution zu den Zielverbindungen **18O** bzw. **18S** umsetzen. Die Auswertung der  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen aller Derivate in **Tabelle 1** macht den Einfluss des paramagnetischen Verschiebungsterms deutlich, bei dem sich Änderungen der  $\pi$ -Elektronendichte bspw. durch Hyperkonjugation stark bemerkbar machen.<sup>[97]</sup> So findet man die Oxide hochfeldverschoben, während die Sulfide tieffeldverschoben sind. Verkompliziert wird eine Einordnung der gefundenen chemischen Verschiebungen durch die bereits angesprochenen Anisotropie-Effekte des  $\text{Tp}^*$ -Liganden.

**Schema 14** Reaktivität des Bis(diphenylphosphanyl)alkincomplexes **18** und schrittweiser Aufbau seiner einfach *P*-oxidierten Derivate **18O** und **18S**.



Die vollständige Protonierung eines Phosphansubstituenten zum **18H-BF<sub>4</sub>** gelingt mit starken Säuren bspw.  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , wie im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum anhand eines charakteristischen Dubletts bei  $-1,2$  ppm deutlich wird. Durch einen Überschuss an  $\text{Et}_2\text{O}$  wird allerdings wieder die korrespondierende Base **18** gebildet, was von einem Farbumschlag von orange nach grün begleitet wird. Tatsächlich ist **18** nur eine sehr schwache Brønsted Base mit einem  $\text{p}K_{\text{S}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = -0,4(\pm 0,7)$ , der über eine Methode nach MORRIS bestimmt wurde.<sup>[98]</sup> Einfache Phosphane wie  $\text{PPh}_3$  ( $\text{p}K_{\text{S}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = +1,6$ ) sind deutlich basischer. Offensichtlich sorgt die  $\pi$ -Konjugation über das Alkinrückgrat zum Metall zu einem merkbaren Abzug von Elektronendichte an den *P*-Atomen. Das lässt sich auch anhand der Reaktivität als Lewis Base gegenüber  $\text{BH}_3$  beobachten. Selbst bei vierfachen Überschuss an Boran bildet sich das Mono-Addukt **22** nur zu ca. 50 %. Verbindung **18** ist außerdem anders als bspw.  $\text{PPh}_3$  unreaktiv

gegenüber organischen Aziden wie  $\text{BnN}_3$  (Staudinger Reaktion) oder NO-Gas (Oxidation zum Phosphan-Oxid und gleichzeitige Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$ ).

**Tabelle 1** Ausgewählte analytische Daten zu den Verbindungen **14–22**.

Verbindung	$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR			IR <sup>a</sup> [cm <sup>-1</sup> ] $\nu(\text{CO})$	Röntgenstrukturanalytik			
	$\delta(\text{P1})$	$\delta(\text{P2})$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]		$\Delta(\text{W}-\text{C}_{\text{Alkin}})^e$	$\text{O}(\text{W}-\text{C}_{\text{Alkin}})$	C1–C2	P1–P2
<b>14</b>	—	—	—	1914				
<b>16</b>	18,4	—	—	1917	+0,040(9)	2,031(5)	1,311(9)	—
<b>16O</b>	20,3	—	—	1926	+0,021(6)	2,045(3)	1,316(7)	—
<b>16S</b>	38,5	—	—	1927	+0,014(4)	2,038(2)	1,312(5)	—
<b>17<sub>syn</sub></b>	—	24,7	—					
<b>17<sub>anti</sub></b>	40,0	—	—	1908				
<b>18</b>	18,1	20,0	10,4	1933	–0,022(3)	2,047(2)	1,335(3)	3,826(1)
<b>18O</b>	15,9	22,8	—	1939	–0,026(4)	2,056(2)	1,340(5)	4,092(1)
<b>18S</b>	39,3	21,5	—	1936				
<b>18OO</b>	14,8	20,9	10,4	1955	–0,007(4)	2,058(2)	1,333(4)	3,970(1)
<b>18SS</b>	39,3	35,1	10,4	1954	–0,003(3)	2,064(2)	1,330(3)	3,988(1)
<b>18H-BF<sub>4</sub></b>	–1,2 <sup>c</sup>	26,0	—	1965 <sup>b</sup>				
<b>19</b>	18,2	45,0	—	1908				
<b>20</b>	38,0	40,9	—	1907	–0,046(3)	2,083(2)	1,318(3)	4,540(1)
<b>21</b>	28,5 <sup>d</sup>	—	—	1923 <sup>b</sup>				
<b>22</b>	19,5	31,7 <sup>d</sup>	—	1939				

<sup>a</sup> in THF. <sup>b</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>c</sup>  $^1J_{\text{PH}} = 541$  Hz im  $^{31}\text{P}$ -NMR. <sup>d</sup> sehr breites Signal.

<sup>e</sup> eine positiver Wert zeigt eine kürzere  $\text{W}-\text{C}_{\text{Alkin}}$ -Bindung in *cis*-Position zum CO Liganden hin an.

### 3.2.2 Redoxverhalten und NO-Spaltung

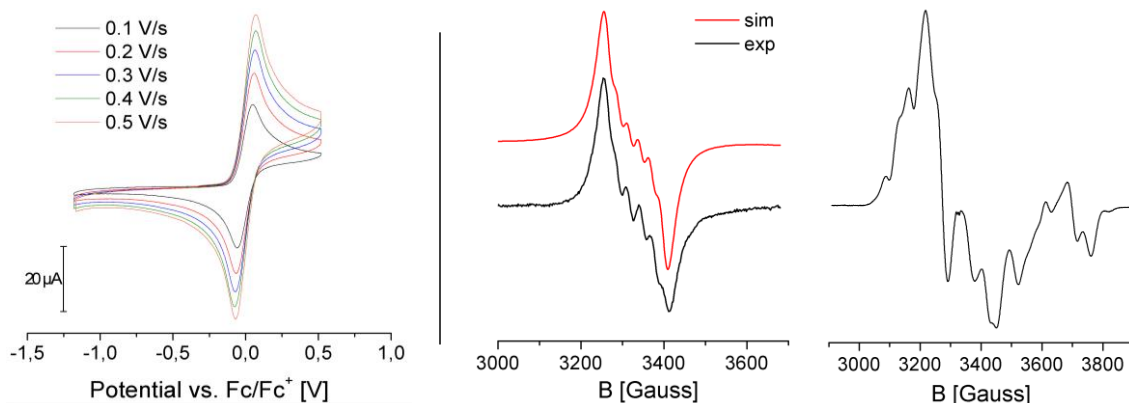
Alle bisher vorgestellten, neutralen  $\text{W}^{\text{II}}$ -Alkinkomplexe zeigen im Cyclovoltammogramm (CV) zwei Oxidationswellen, wobei die erste reversibel und die zweite irreversibel ist (**Tabelle 2**). Dabei bewegen sich die Potentiale für die erste Oxidation je nach Substitutionsmuster des Alkins zwischen –0,05 V und +0,26 V. Es zeigt sich, dass der Komplex umso leichter oxidiert wird, je mehr Phosphane am Alkin vorhanden sind (vgl. **14**, **16**, **18**). Der Einfluss der Phosphansubstituenten selbst (*i*Pr vs. Ph) auf das Oxidationspotential des Komplexes bleibt klein aber messbar (vgl. **18–20**). Die stufenweise Modifikation der terminalen Phosphane in **18** zu den jeweiligen Oxiden und Sulfiden führt auch zu höheren Oxidationspotentialen im CV von ca. +0,1 V je Modifikation. Im Vergleich dazu ist die irreversible Reduktion dieser Verbindungen nun leichter zu erreichen (vgl. **18–18SS**).

**Tabelle 2** Peak- und Halbstufenpotentiale für Redoxvorgänge der Verbindungen **14–20**.

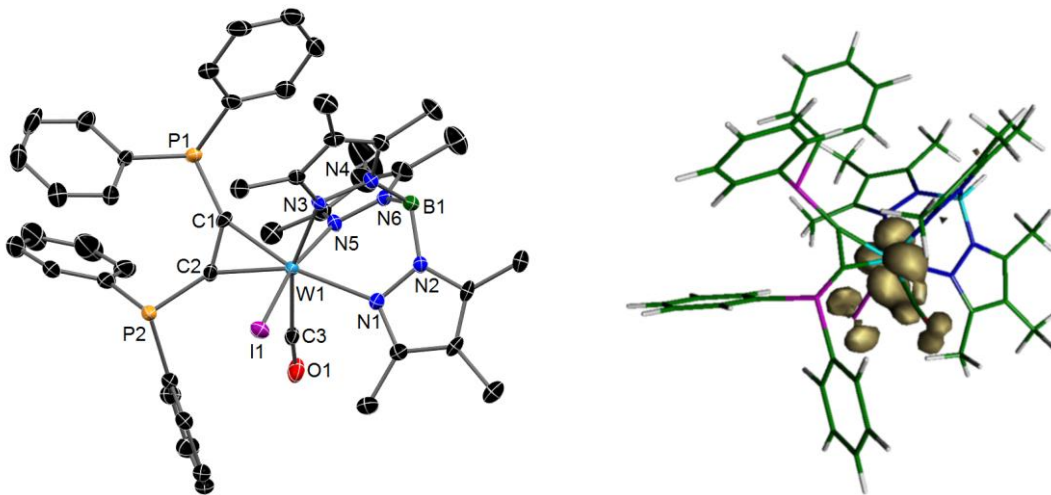
	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>16O</b>	<b>16S</b>	<b>18</b>	<b>18O</b>	<b>18S</b>	<b>18OO</b>	<b>18SS</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
irrev. Red.	—	—	–1,84	–1,79	–2,12	–1,88	–1,83	–1,65	–1,65	–2,08	–2,13
rev. Ox. 1	+0,13	+0,08	+0,24	+0,26	–0,01	+0,13	+0,12	+0,18	+0,22	–0,04	–0,05
irrev. Ox. 2	+1,12	+1,03	+1,26	+1,34	+0,92	+1,20	+0,98	+1,21	+1,05	+0,89	+0,80

rev.:  $E_{1/2}$ , irrev.:  $E_p$ , in V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (c = 0,001 M in 0,15 M TBAPF<sub>6</sub>-DCM Lösung).

Komplexes neu.



**18**-BF<sub>4</sub> in DCM Lösung bei 300K (mitte) und gefroren in THF/DCM 2:1 bei 100K (rechts).

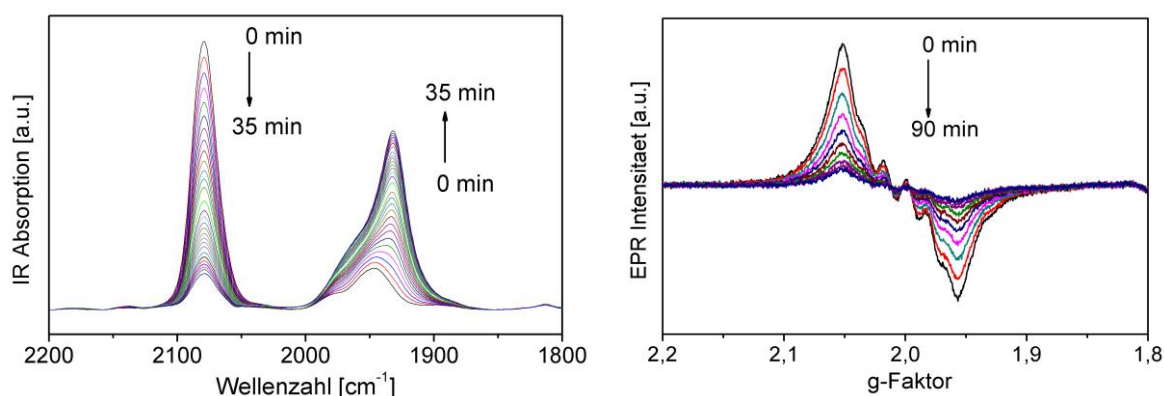


BP86/def2-SVP ECP{def2-SVP} (rechts).

elektronische Struktur des Komplexes bei Oxidation aufzuklären. Wie in **Abbildung 4** zu erkennen, ist der Oxidationsvorgang voll-reversibel und bereits mit relativ milden Oxidationsmitteln zu erreichen. Dementsprechend wurde **18** mit Acetylferrocenium-Salzen ( $E^{\circ} = +0,27$  V) in DCM umgesetzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag von grün nach dunkelrot erfolgt. Im IR-Spektrum ist eine deutliche



Verschiebung der CO-Valenzschwingung um  $+149\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die auf einen metallbasierten Redoxprozess hindeutet. Als paramagnetische Verbindung ist **18**<sup>+</sup> EPR-aktiv und gibt bei RT ein isotropes Signal bei  $g_{\text{iso}} = 2,003$ , das durch Superhyperfeinkopplung zum  $^{127}\text{I}$  (100 %,  $S = 5/2$ ),  $A_{\text{I}} = 26 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  dominiert ist. Bei 100 K zeigt sich ein kompliziertes rhombisches Signal mit überlagerten Kopplungsmustern, das stark dem des 2-Butinkomplexes  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{MeC}_2\text{Me})]$  ähnelt.<sup>[99b]</sup> Das offensichtliche Fehlen jeglicher Superhyperfeinkopplung zu einem der  $^{31}\text{P}$ -Kerne (100 %,  $S = 1/2$ ), ist auch hier ein deutlicher Hinweis auf ein metallzentriertes Radikalkation. Die mit Hilfe der DFT berechnete Spindichte-Verteilung bestätigt dieses Bild mit hohen Koeffizienten an  $W$  (0,718) und  $I$  (0,195) und nur minimalen Anteilen an den peripheren  $P$ -Atomen (rechts, **Abbildung 5**). Diese Interpretation konnte durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **18**<sup>+</sup> im Kristall mit  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion weiter untermauert werden (links, **Abbildung 5**). Der Vergleich der Bindungslängen mit dem neutralen Pendant offenbart Änderungen bei den Metall-Ligand Bindungen senkrecht zur  $\text{N1-W1-Alkin}$  Achse ( $\text{W1-I1}$ :  $-0,062\text{ \AA}$ ;  $\text{W1-N3}$ :  $-0,056\text{ \AA}$ ;  $\text{W1-N5}$ :  $-0,033\text{ \AA}$ ;  $\text{W-Cco}$ :  $+0,124\text{ \AA}$ ), während die übrigen Parameter im Rahmen der Fehlergrenzen weitestgehend identisch sind.

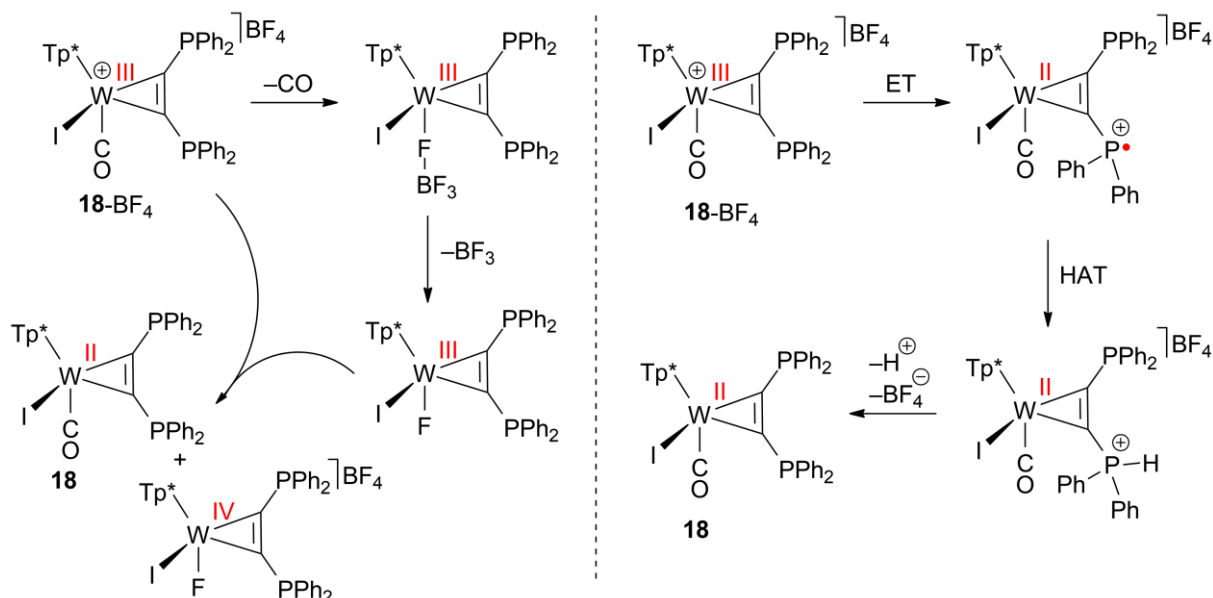


**Abbildung 6** Zeitabhängige IR (links) und EPR Messungen (rechts) zur Zersetzung von **18**- $\text{BF}_4$  in DCM bei RT.

Unabhängig vom gewählten Anion ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) ist **18**<sup>+</sup> nur bei tiefen Temperaturen ( $< -25\text{ °C}$ ) in Lösung über längere Zeit stabil. Bei RT tritt schnelle Zersetzung zur Neutralverbindung **18** und weiteren EPR-inaktiven Produkten ein (**Abbildung 6**). Die spektroskopische Verfolgung der Edukt-Konzentration [**18**<sup>+</sup>] durch *stopped flow* IR und zeitabhängiger EPR ergibt jeweils ein Reaktionsprofil 1. Ordnung. Man findet Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 7,5 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  ( $\sigma = 5 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ ; IR) und  $k = 4,2 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  ( $\sigma = 4 \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ ; EPR), die zu Halbwertszeiten von ca. 15 min bzw. 28 min führen. Dem Ergebnis der IR Messung ist dabei mehr Vertrauen zu schenken, da hier die Startkonzentration um eine Größenordnung

höher war und wesentlich mehr Messpunkte aufgenommen wurden. Bereits am IR-Spektrum ist zu erkennen, dass nach dem Zerfall 1. Ordnung ein komplexer Reaktionspfad steht, da mehr als eine Absorptionsbande für **18** gebildet wird.

**Schema 15** Mögliche Reaktionspfade zur Reduktion von **18**<sup>+</sup> durch Disproportionierung (linke Seite) oder Wasserstoffatomabstraktion (rechte Seite).



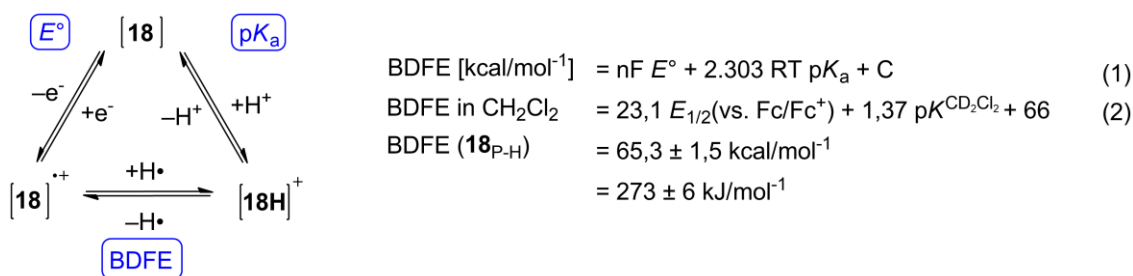
ET: intramolekularer Elektronentransfer. HAT: Wasserstoffatomabstraktion.

Für die Reduktion von **18**<sup>+</sup> zu **18** sind zwei Reaktionspfade denkbar, die in **Schema 15** aufgeführt sind. Auf der linken Seite ist der Disproportionierungs-Pfad ausgeführt, der zunächst von einer teilweisen Decarbonylierung des W<sup>III</sup>-Komplexes als vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgeht. Die folgende Anlagerung des Anions führt schließlich zu einem neutralen W<sup>III</sup>-Dihalogenkomplex, der bei niedrigen Potentialen zwischen -0,58 V und -0,11 V oxidierbar sein sollte.<sup>[100]</sup> Somit könnte ein zweites **18**<sup>+</sup> hier als Oxidationsmittel dienen und im Endergebnis zu einer neuen kationischen W<sup>IV</sup>- und zur neutralen W<sup>II</sup>-Ausgangsverbindung **18** führen. Für diesen Weg spricht die regelmäßige Beobachtung, dass nur ca. 50 % an **18** regeneriert werden, was über Integration der <sup>31</sup>P-NMR Signale nachgewiesen werden kann. Und obwohl [Tp\*W(F)(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> noch nicht isoliert werden konnte, findet man im ESI-MS einen deutlichen Peak bei 1063,210 m/z (theo: 1063,205 m/z) mit passendem Isotopenmuster.

Ein alternativer HAT-Reaktionspfad geht zunächst von einem intramolekularen Elektronentransfer von einem der P-Atome auf das W<sup>III</sup>-Zentrum aus (rechte Seite). Das intermediär entstehende P-Radikal ist so reaktiv, dass es im vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Wasserstoffatom aus seiner Umgebung (DCM oder AcFc) abstrahieren kann und den diamagnetischen Komplex **18H**-BF<sub>4</sub> bildet.

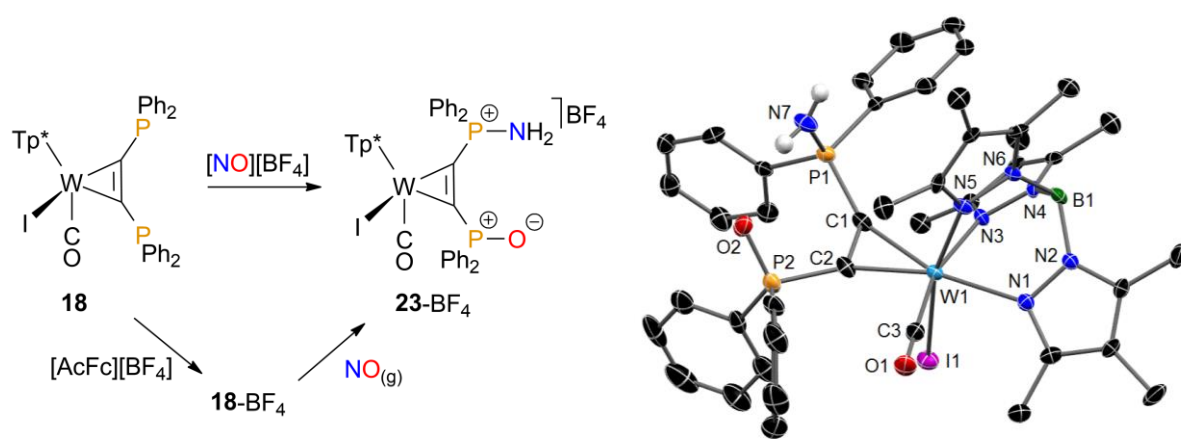
( $\nu_{\text{CO}} = 1965 \text{ cm}^{-1}$ ) bildet. Dieser würde aufgrund seiner hohen Acidität (s. a. Kapitel 3.2.1) das Proton an das nächstverfügbare Nukleophil abgeben und **18** bilden. Entscheidend zur Bewertung dieses Weges ist die Kenntnis des HAT-Potentials, das hier der BDFE einer P–H Bindung entspricht. Dieser Wert kann über den von BORDWELL und PARKER erarbeiteten thermodynamischen Zyklus aus  $E^\circ$  und  $\text{p}K_a$  berechnet werden (**Schema 16**).<sup>[101]</sup>

**Schema 16** Ausschnitt aus dem thermodynamischen Zyklus von **18**<sup>+</sup> und Berechnung der BDFE(**18**<sub>P-H</sub>) nach BORDWELL und PARKER.



MORRIS modifizierte diese Gleichung für nichtwässrige Systeme,<sup>[102]</sup> sodass sich über das Einsetzen von  $E_{1/2}(\mathbf{18}/\mathbf{18}^+)$  und  $\text{p}K^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}(\mathbf{18H}^+)$  in die Gleichung (2) eine BDFE(**18**<sub>P-H</sub>) von  $273 \pm 6 \text{ kJ/mol}$  errechnen lässt. Dieser niedrige Wert reicht nicht aus, um HAT von DCM (BDFE =  $421 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[103]</sup> oder Verunreinigungen wie  $\text{H}_2\text{O}$  (BDFE =  $497 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[103]</sup> zu ermöglichen, womit dieser Weg als Erklärung des Zerfallsphänomens ausgeschlossen werden kann. Dennoch sollten schwache OH-Bindungen wie TEMPOH (BDFE =  $277 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[104]</sup> gebrochen werden können. Die Zugabe von einem Äq. TEMPOH<sup>[105]</sup> zu einer gekühlten Lösung von **18**-BF<sub>4</sub> führt folgerichtig zu einer sofortigen Reduktion des Komplexes, wobei allerdings eine genaue quantitative Produktanalyse durch sekundäre Reaktionen des gebildeten TEMPO• mit **18** und eventuell **18H**<sup>+</sup> erschwert wird.

Neben den Acetylferrocenium-Salzen wurde auch NO<sup>+</sup> als Oxidationsmittel für **18** in Betracht gezogen. Überraschenderweise führt die Umsetzung von **18** in DCM mit einem Äq. [NO][BF<sub>4</sub>] zu einem diamagnetischen Produkt **23**-BF<sub>4</sub> mit ungewöhnlich kleiner Verschiebung der CO-Valenzschwingung im IR zu  $1978 \text{ cm}^{-1}$ . Das entstandene Kation zeigt im ESI-MS eine Masse von [**18**+NO+2H] und ein neues, breites Signal im <sup>1</sup>H-NMR bei 5,11 ppm. Durch die Zugabe von D<sub>2</sub>O verschwindet dieses Signal, wobei der Nachweis der Reversibilität (Zugabe von CD<sub>3</sub>OH) H/D-Austausch als Ursache belegt. Die Konnektivität wurde schließlich durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aufgedeckt. Die Molekülstruktur von **23**<sup>+</sup> zeigt, dass die terminalen Ph<sub>2</sub>P-Substituenten des Alkins zu einem Amino-Phosphonium und einem Phosphan-Oxid oxidiert worden sind (rechte Seite, **Abbildung 7**).



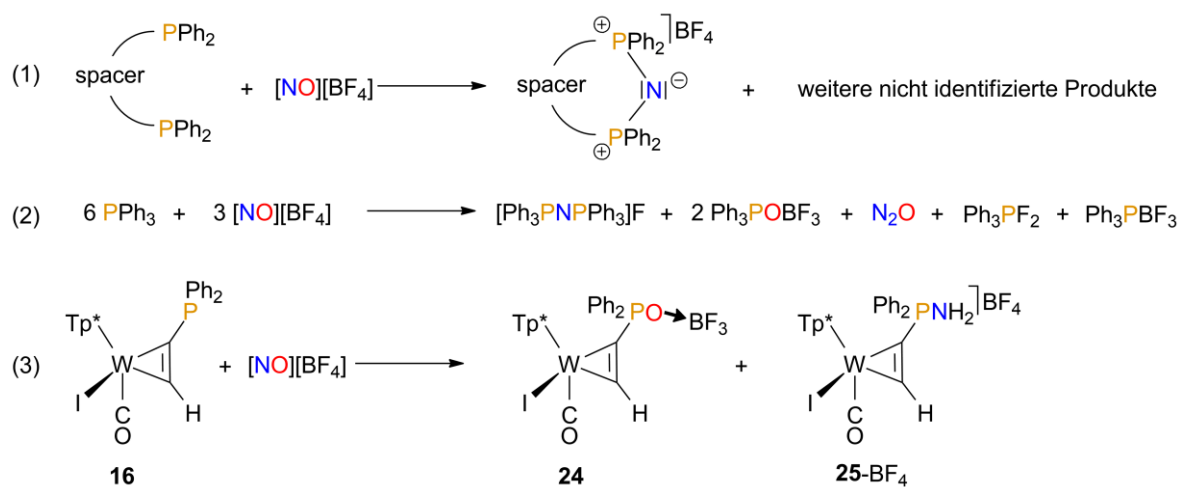
**Abbildung 7** Schema der NO Spaltung durch Verbindung **18**<sup>+</sup> zum Komplex **23**<sup>+</sup> (linke Seite) und dessen Molekülstruktur im Kristall von **23**-BF<sub>4</sub>·0,5 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (rechte Seite).

Einen ersten Hinweis auf den Mechanismus wurde über ein zweites Experiment erhalten, bei dem eine frisch hergestellte Lösung von mit [AcFc]<sup>+</sup> oxidiertem **18**<sup>+</sup> bei tiefen Temperaturen einem Überschuss an gasförmigen NO ausgesetzt wurde (links unten, **Abbildung 7**). Auch hier bildete sich bei Erwärmen auf RT in einer klaren, sehr schnellen Reaktion das NO-Spaltungsprodukt **23**-BF<sub>4</sub>. Da neutrales **18** nicht mit NO reagiert, muss das bei der Redoxreaktion gebildete NO nach erster Kombination mit der Diphosphan-Einheit von **18**<sup>+</sup> gespalten worden sein, um dann nach doppeltem HAT zur Verbindung **23**<sup>+</sup> abzureagieren. Daher wurden umfangreiche Versuche mit isopenmarkierten Reagenzien durchgeführt, die die Identifizierung der H-Atom-Quelle zum Ziel hatten. Leider behinderte der schnelle H/D Austausch den eindeutigen Nachweis eines ND<sub>2</sub>-Derivats (*vide supra*). Über Ausschluss-Experimente konnte das Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> schließlich als wahrscheinlichste H-Atom Quelle ausgemacht werden. Ein mit Hilfe der DFT berechnetes Profil der freien Enthalpie unterstützt dieses Szenario ( $\Delta G_{298} = -63,6$  kJ/mol für die doppelte HAT).

Die vielleicht bedeutendste NO-Spaltungsreaktion findet sich im Abgaskatalysator, der bei hohen Temperaturen an Edelmetalloberflächen die Reduktion von Stickoxiden realisiert.<sup>[106]</sup> Bisher bekannte molekulare Systeme, die NO bei RT spalten, basieren auf Metallkomplexen mit NO als Liganden.<sup>[107]</sup> Durch Zugabe eines O-Atom-Abstraktionsreagenz oder eines Reduktionsmittels wird der Sauerstoff aus dem NO-Komplex entfernt. Dabei gibt es vereinzelt Berichte über die Bildung von NH-Bindungen durch anschließende HAT oder Protonierung.<sup>[108]</sup> Entscheidend für die Spaltung bleibt jedoch die Aktivierung der NO-Bindung durch Koordination an ein Metall, wie sie auch im aktiven Zentrum des NO-Reduktase vorkommt. Als Produkte bildet dieses Enzym N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O.<sup>[109]</sup> Diese formale Disproportionierung findet sich zudem bei der Oxidation von Phosphanen mit NO zum entsprechenden Phosphan-Oxid und gasförmigen N<sub>2</sub>O,<sup>[110]</sup> das unter Normalbedingungen nicht weiter

reduziert wird.<sup>[111]</sup> In späteren Arbeiten konnten beide Produkte mithilfe der Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  als Addukte isoliert werden<sup>[112]</sup> und der Mechanismus über Studien zur Kinetik<sup>[113]</sup> und DFT-Rechnungen<sup>[114]</sup> aufgeklärt werden. Erstaunlicherweise sind bisher keine Studien zur Reaktion von Phosphanen mit  $[NO]^+$  erschienen, was vermutlich auch in deren durchweg irreversiblen Oxidationsverhalten begründet ist.<sup>[115]</sup> Um diese Lücke zu schließen, wurden jeweils drei kommerziell erhältliche Diphosphane sowie zwei Äq.  $PPh_3$  mit  $[NO][BF_4]$  umgesetzt und die Produkte per ESI-MS und  $^{31}P$ -NMR untersucht (**Schema 17**).

**Schema 17** Weitere Reaktionen von  $[NO]^+$  mit Phosphanen und Diphosphanen.



spacer:  $C_2H_4$ , *cis*- $C_2H_2$  oder 1,1-Ferrocenyl-.

Für die Diphosphane (1) ergeben sich komplizierte Produktgemische unter teilweiser Zersetzung des Anions, aus denen einzig Cyclophosphazenen-Salze<sup>[116]</sup> identifiziert und in geringen Anteilen isoliert werden konnten. Für  $PPh_3$  (2) ergibt sich ein ähnlich kompliziertes Bild, wobei hier dank zahlreicher literaturbekannter Referenzsubstanzen<sup>[117]</sup> das gesamte Produktgemisch aufgeklärt werden konnte. Es zeigt sich, dass nur geringe Anteile des NO-Stickstoffs in Form von  $[Ph_3PNPPh_3]^+$  gebunden werden und der Großteil vermutlich als  $N_2O$  entweicht. Die Einzigartigkeit der gefundenen NO-Spaltung mit Verbindung **18**<sup>+</sup> ist demnach auf eine genau passende Größe und Flexibilität der Diphosphan-Einheit in Kombination mit einer stabilen paramagnetischen Form zurückzuführen. Folgerichtig funktioniert diese Reaktion nicht mehr bei Blockierung der terminalen Phosphane in **18S** oder **18SS** (s. a. Absatz 6.1.8). Nur bei Einsatz von  $[Tp^*W(CO)(I)(Ph_2PC_2H)]$  **16** erhält man bei der Reaktion mit einem Äq.  $[NO][BF_4]$  in DCM die Spaltungsprodukte  $[Tp^*W(CO)(I)(Ph_2P(O)C_2H)]$  **24** und  $[Tp^*W(CO)(I)(Ph_2P(NH_2)C_2H)][BF_4]$  **25-BF<sub>4</sub>**, wie durch Röntgenstrukturanalyse, NMR und ESI-MS gezeigt werden konnte (s. a. Abschnitt 6.1.9). Offensichtlich kann die Spaltung von NO bei Einsatz eines geeigneten Monophosphans auch intermolekular erfolgen.

### 3.2.3 Koordinationschemie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Erforschung des Koordinationspotentials der neuen Diphosphane 14 dinukleare Verbindungen und eine trinukleare Verbindung synthetisiert und charakterisiert (**Tabelle 3**). Als Reaktionspartner wurden verschiedenste Precursoren wie (Piperidin)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>,<sup>[118]</sup> Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, (Benzylidenaceton)Fe(CO)<sub>3</sub>,<sup>[119]</sup> [Pd(MeCN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[120]</sup> (COD)PdCl<sub>2</sub>,<sup>[121]</sup> (Me<sub>2</sub>S)AuCl, [CpRu(L)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>,<sup>[122]</sup> und (COD)PtCl<sub>2</sub>,<sup>[123]</sup> gewählt, sodass neben dem Metall auch das entstehende Koordinationspolyeder variiert wurden. Dabei wurden Literaturvorschriften für die Reaktion mit klassischen Diphosphanen aufgegriffen. In der Regel lässt sich die Koordination des Diphosphans durch tieffeldverschobene <sup>31</sup>P-NMR Signale und energiereichere CO-Valenzschwingungen schon in der Analyse der Reaktionslösung nachvollziehen. Der Abzug von Elektronendichte aus dem Wolframkomplex durch Koordination an der Peripherie offenbart sich auch im CV und kann an den höheren W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup> Oxidationspotentialen abgelesen werden. Die Molekülstrukturen, in denen das Alkin chelatartig an das zweite Metall bindet, weisen durchgehend gewinkelte Strukturen auf, die den natürlichen Bindungswinkel tetravalenter Phosphane Rechnung tragen. In diesen Komplexen werden kurze P–P Distanzen von 3,0 - 3,3 Å gefunden, die auf eine große Flexibilität im Donoralkinkomplex hinweisen. Bei den relativ kurzen Metall-Metall Abstände um 5 Å ist ein hoher Grad an elektronischer Kommunikation zu erwarten, obwohl eine direkte Delokalisation über den Alkin-Brückenliganden anders als bei den planaren Acetylendithiolaten durch die tetravalenten *P*-Atome blockiert ist.

**Tabelle 3** Analytische Daten zu den polynuklearen Verbindungen **27-40**.

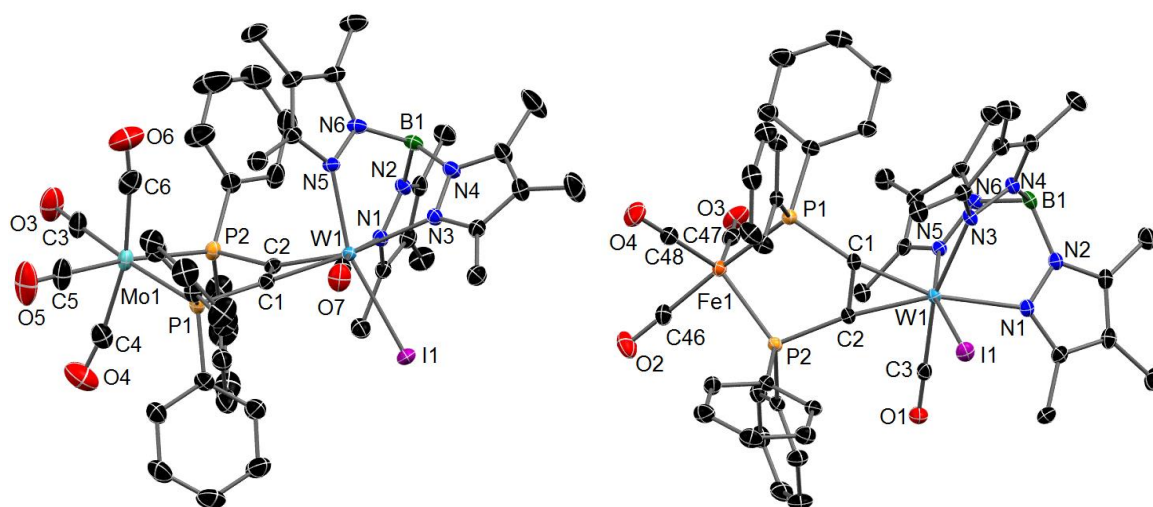
Nr.	Verbindung <sup>a</sup>	<sup>31</sup> P{H}-NMR [ppm] [Hz]			IR <sup>b</sup> [cm <sup>-1</sup> ] ν(CO)	CV <sup>c</sup> [V] vs. Fc/Fc <sup>+</sup>			Röntgenstrukturanalytik [Å]	
		δ(P1)	δ(P2)	J <sub>PP</sub>		irrev. Red. 1	rev. Ox. 1	irrev. Ox. 2	P1–P2	W1–M
<b>27</b>	{ <b>18</b> }Mo(CO) <sub>4</sub>	48,5	62,2	15,6	1947	—	+0,29	+0,72	3,281(1)	5,3008(5)
<b>28</b>	{ <b>18</b> <sub>OTf</sub> }Mo(CO) <sub>4</sub>				1952				3,275(1)	5,3091(5)
<b>29</b>	{ <b>18</b> }Fe(CO) <sub>3</sub>	80,2	82,4	41,6	1944	-1,66	-0,23	+0,66	3,040(1)	5,0773(5)
<b>30</b>	{ <b>20</b> }Fe(CO) <sub>3</sub>	103,9	114,1	31,2	1924	-1,74	-0,32	+0,63		
<b>31</b>	{ <b>18</b> }PdI <sub>2</sub>	34,6	53,6	36,4	1958				3,149(3)	5,1107(8)
<b>32</b>	{ <b>18</b> }PdCl <sub>2</sub>	42,8	56,0	31,2	1959	-1,35	+0,48	—	3,121(2)	5,0529(6)
<b>33</b>	{ <b>18S</b> }PdCl <sub>2</sub>	40,2	34,5	41,6	1978	-1,32	+0,52	—	3,564(1)	5,323(1)
<b>34</b>	{ <b>18O</b> }PdCl <sub>2</sub>	18,9	69,0	—	1947	-1,05	+0,46	—	4,222(1)	4,260(1)
<b>35</b> -PF <sub>6</sub>	[{ <b>18</b> ] <sub>2</sub> Au] <sup>+</sup>	15,5	57,5	—	1920	-1,48	+0,17	+0,35 <sup>d</sup>	4,060(1)	4,4293(1)
<b>36</b> -PF <sub>6</sub>	[{ <b>18</b> }Ru(Cp)L <sub>1</sub> ] <sup>+</sup>	19,7	96,7	—	1927	-0,94 <sup>d</sup>	+0,42	+1,08		
<b>37</b> -PF <sub>6</sub>	[{ <b>18</b> }Ru(Cp)L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	56,4	65,1	31,2	1949	-1,53	+0,51	—	3,075(2)	4,9508(6)
<b>38</b>	{ <b>18</b> }PtCl <sub>2</sub>	22,1	34,3	—	1958	-1,41	+0,46	—	3,101(1)	5,0335(5)
<b>39a</b>	{ <b>19</b> }PtCl <sub>2</sub>	23,0	69,2	—	1943	-1,41 <sup>e</sup>	+0,52 <sup>e</sup>	—	3,118(1)	5,0995(6)
<b>39b</b>	{ <b>19</b> <sub>iso</sub> }PtCl <sub>2</sub>	60,5	32,3	—	1953	-1,41 <sup>e</sup>	+0,52 <sup>e</sup>	—	3,106(1)	5,0816(5)
<b>40</b>	{ <b>20</b> }PtCl <sub>2</sub>	54,1	64,8	—	1949	-1,47	+0,53	—	3,138(4)	5,1030(7)

<sup>a</sup> L<sub>1</sub>: CNC<sub>6</sub>Me<sub>2</sub>H<sub>3</sub>; L<sub>2</sub>: PPh<sub>3</sub>. <sup>b</sup> W-CO in DCM. <sup>c</sup> E<sub>1/2</sub> (rev.) oder E<sub>p</sub> (irrev.) in DCM, v = 0,1 V/s.

<sup>d</sup> reversibles Signal. <sup>e</sup> Mischung von Isomeren.



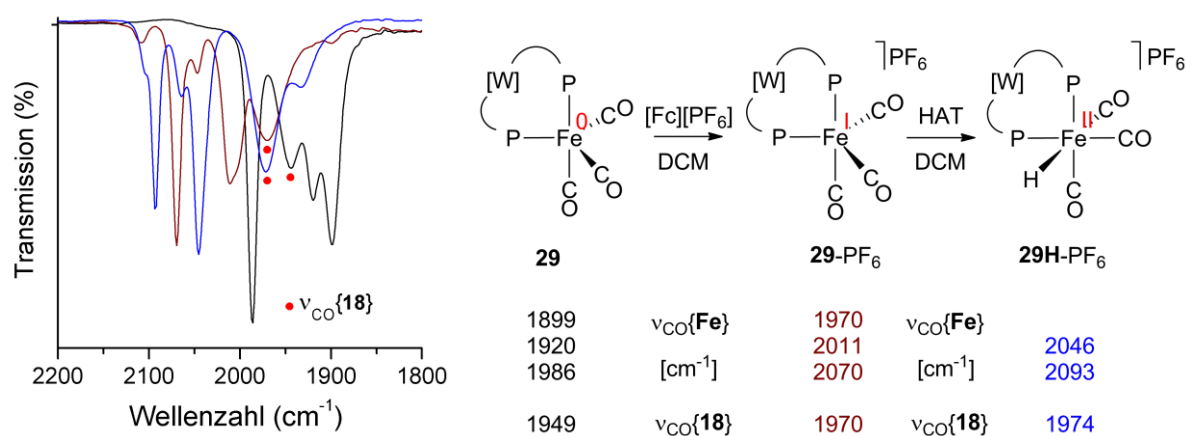
Der große sterische Anspruch der eingesetzten Diphosphan-Komplexliganden wird besonders in der Struktur der  $[\{18\}Mo(CO)_4]$ -Verbindung **27** deutlich (**Abbildung 8**). Obwohl der *dppa*-Brückenligand nur mit Phenylsubstituenten ausgestattet ist, sorgt die  $Tp^*W$ -Einheit im Rückgrat für die Ausbildung relativ langer Mo–P Bindungslängen von ca. 2,53 Å (vgl. <sup>[124]</sup>) und einer bemerkenswerten Abwinkelung der *trans*-ständigen Carbonyle mit  $C6-Mo1-C4 = 167^\circ$ . Im klassischen (diphos)- $Mo(CO)_4$  liegt dieser Winkel bei  $177^\circ$ .<sup>[125]</sup> Aufgrund des Oxidationspotentials von +0,29 V eignet sich **27**, um das Reaktionsverhalten gegenüber  $Ag^+$  ( $E^0 = +0,64$  V) in DCM zu untersuchen. Denkbar ist eine Oxidation des Komplexes oder auch eine Abstraktion des Iodids am Wolfram. Letztere wäre für späte Funktionalisierungen der mehrkernigen Komplexe von Belang. Tatsächlich beobachtet man im Ergebnis der Reaktion von **27** mit  $AgOTf$  einen Austausch des Iodid-Liganden durch das koordinierende Triflat-Anion zu **28**, wie anhand der Kristallstruktur von **28** bewiesen werden konnte (s. a. **Abbildung A8**). Im Vergleich dazu gelingt diese Substitution bei dem einkernigen Komplex **18** nicht, da über die terminalen Phosphane das weiche  $Ag^+$  koordiniert wird und es infolge weiterer Aggregation zu einem unklaren Produktgemisch kommt.



**Abbildung 8** Molekülstrukturen von **27** (links) und **29** (rechts) im Kristall von **27** bzw. **29**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die andere in **Abbildung 8** dargestellte Molekülstruktur zeigt mit  $[\{18\}Fe(CO)_3]$ , **29**, einen der beiden synthetisierten Eisenkomplexe, in denen das  $Fe^0$  trigonalbipyramidal vorliegt ( $\tau = 0,85$ )<sup>[126]</sup>. Von allen in dieser Arbeit besprochenen polynuklearen Komplexen weisen sie die größte mittlere Koordinationsverschiebung von +66 ppm im <sup>31</sup>P-NMR auf. Im CV findet man ungewöhnlich niedrige Oxidationspotentiale, die kleiner als das vom  $Fc/Fc^+$ -Paar sind. Die Vermutung einer Fe-basierten Oxidation liegt nahe, weshalb zur Überprüfung dieser These **29** auch

chemisch oxidiert wurde. Hilfreich ist dabei die Anwesenheit von CO-Liganden an beiden Metallzentren, weil sie als IR-Sonden fungieren und mögliche Änderungen der Elektronendichte am Metall anzeigen können. Wie in **Abbildung 9** zu erkennen ist, führt die 1e-Oxidation von **29** zu unterschiedlich großen Verschiebungen der CO-Valenzschwingungen im IR Spektrum. Während die Banden der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit im Durchschnitt um  $82\text{ cm}^{-1}$  zu größeren Energien verschoben werden, wird die CO-Bande des Wolfram-Komplextails nur um ca.  $21\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Bei der Oxidation gewöhnlicher  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  Komplexe misst man dagegen eine durchschnittliche Verschiebung von  $+100\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[127]</sup> Für **29** lässt sich daher eine teilweise Delokalisation der Ladung auf das Metalla-Diphosphan annehmen, wie sie auch für entsprechende bimetallische Komplexe mit *dppf*-Ligand bspw. von RINGENBERG gefunden wurde.<sup>[128]</sup> In Analogie zu diesen Verbindungen ist die paramagnetischen Spezies **29**<sup>+</sup> nur bedingt stabil und reagiert bei RT unter HAT zum  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Hydridkomplex **29H**<sup>+</sup> weiter, wie durch nochmalige Verschiebung der CO-Banden des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  zu höheren Wellenzahlen deutlich wird. Die Spezies **29H**<sup>+</sup> kann auch direkt durch Protonierung von **29** mit HOTf *in situ* erzeugt werden.<sup>[129]</sup> Als charakteristisches Merkmal solcher Hydride findet man im  $^1\text{H}$ -NMR von **29H**<sup>+</sup> bei hohem Feld ein Signal (br,  $-6,7\text{ ppm}$ ).



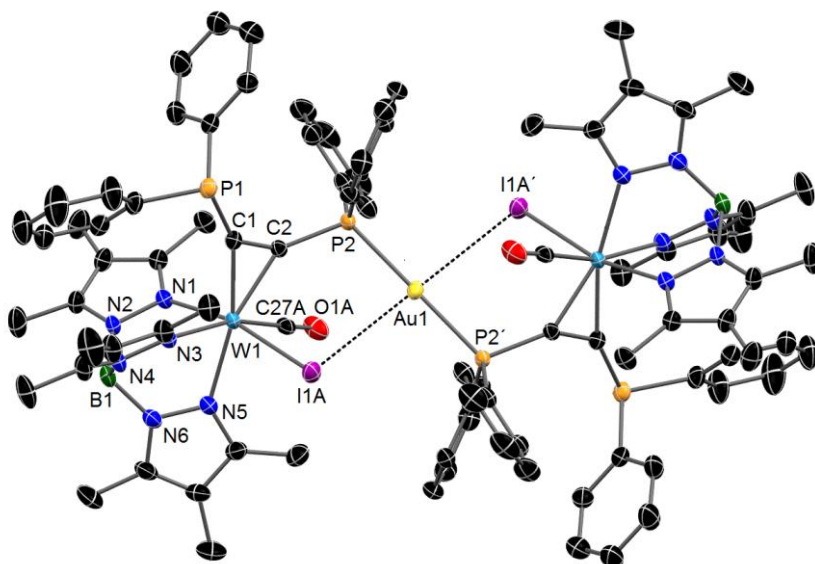
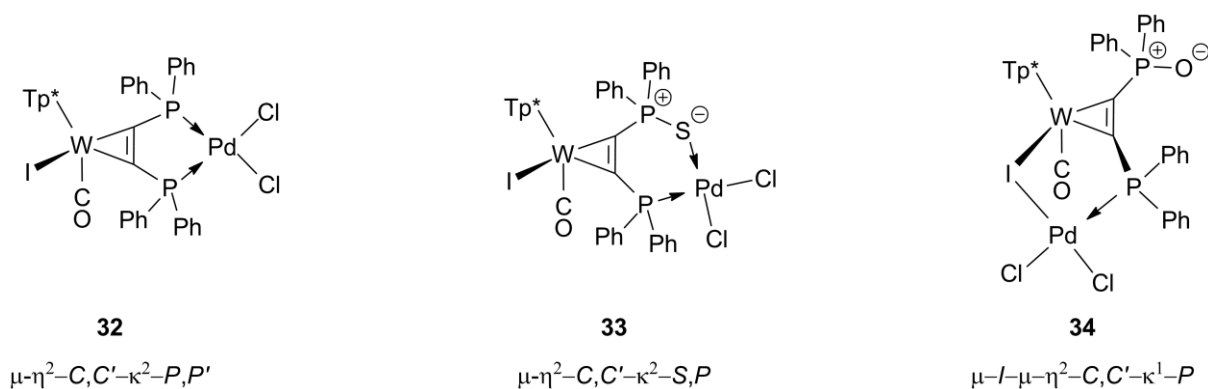
**Abbildung 9** Reaktionsschema der Oxidation von **29** mit  $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$  und IR Spektrum der Reaktionslösung bei 0 min (schwarz), 2 min (braun) und 120 min (blau);  $\text{P}-[\text{W}]-\text{P} = \mathbf{18}$ .

In Kapitel 3.2.2 konnte gezeigt werden, dass sich die Härte der Donorfunktionen durch Oxidation des Phosphors zu den eher härteren *P*-Oxiden bzw. eher weicheren *P*-Sulfiden variieren lässt. Die Auswirkungen dieser Modifikationen auf die Koordinationschemie lassen sich am besten anhand der  $\text{PdCl}_2$ -Komplexe **32-34** erläutern, die vollständig charakterisiert werden konnten.  $\text{Pd}^{\text{II}}$  als weiches Metallzentrum geht mit **18** und **18S** Verbindungen ein, in denen beide Donoralkin-Funktionen koordinieren. (**32** bzw. **33**, **Schema 18**). Anders reagiert das Monoxid **18O**, das zwar auch chelatartig an  $\text{PdCl}_2$  koordiniert, jedoch über den weichen Iodid-Liganden und den verbleibenden Phosphansubstituenten in *syn*-Position (Komplex



**34).** Das Phosphanoxid bleibt unkoordiniert. Es ergibt sich wiederum ein Fünfring, indem die Metalle auf 4,26 Å zusammenrücken. Deutlich unterschiedliche *bend-back angles* von 138° und 147° zeugen von einer starken Verzerrung des Donoralkins. Der Vergleich der M–I Bindungslängen (W1–I1: 2,85 Å; Pd1–I1 2,61 Å) mit den Summen der jeweiligen Kovalenzradien (2,73 Å bzw. 2,53 Å)<sup>[130]</sup> zeigt zudem ungewöhnlich lange Bindungen an. Dass der Iodid-Ligand durchaus in Konkurrenz zu den Phosphanen als Donor auftritt, macht sich auch in der Reaktion von zwei Äq. **18** mit [Pd(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> bemerkbar. Entgegen der Erwartung eines trinuklearen Komplexes [{**18**]<sub>2</sub>Pd]<sup>2+</sup> findet man das PdI<sub>2</sub>-Analogon von **32**. Offensichtlich ist das Pd<sup>II</sup> so iodophil, dass es von zwei Alkinkomplexen die Iodidionen abstrahieren kann und Verbindung [{**18**}]PdI<sub>2</sub>, **31**, bildet.

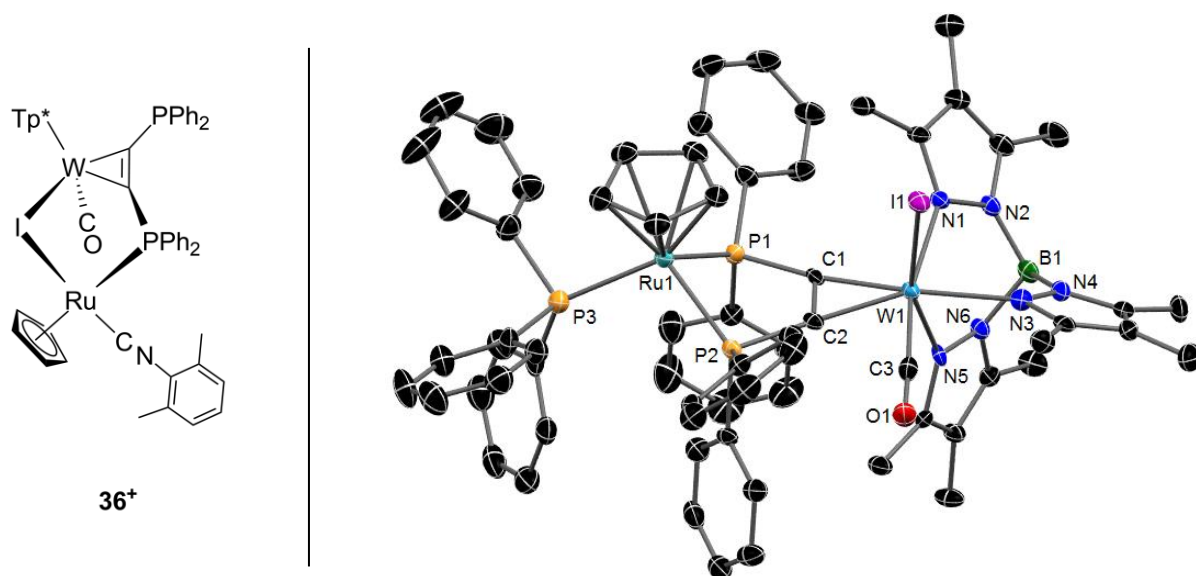
**Schema 18** Schematische Darstellung der PdCl<sub>2</sub>-Komplexe **32–34** unter Angabe der Bindungsmodi der Verbrückung.



**Abbildung 10** Molekülstruktur von **35**<sup>+</sup> im Kristall von **35**-PF<sub>6</sub>·4,25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die zweite Wolframkomplex-Einheit ist symmetriebedingt mit der ersten identisch.

Die Struktur des trinuklearen Au<sup>I</sup>-Komplex **35**<sup>+</sup> in **Abbildung 10** macht ebenfalls den Einfluss des Iodid-Liganden deutlich. Die Molekülstruktur zeigt nicht den von

anderen Diphosphanen gebildete  $P_4@Au$  tetraedrischen Koordinationspolyeder,<sup>[131]</sup> sondern eine lineare Anordnung. Die *syn*-ständigen Iodid-Liganden schirmen das  $Au^I$ -Zentrum zwar sterisch ab, kommen ihm mit  $3,66 \text{ \AA}$  (vgl.  $\sum r_{vdW} = 3,64 \text{ \AA}$ )<sup>[132]</sup> allerdings nicht so nahe, dass von einer entscheidenden Wechselwirkung gesprochen werden könnte. Ein weiteres Beispiel für die Beteiligung des Iodid-Liganden von **18** an der Koordination eines zweiten Metalls ist der  $Ru^{II}$ -Komplex **36**- $PF_6$  (linke Seite, **Abbildung 11**). Auch wenn keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, lassen die spektroskopischen Daten auf eine ähnliche Bindungssituation wie bei **34** schließen. Die ESI-MS bestätigt eindeutig eine Zusammensetzung  $[\{18\}Ru(Cp)(CNC_6Me_2H_3)]^+$  mit einem Signal bei  $1370,221 \text{ m/z}$  mit korrekter Isotopenverteilung. Und anders als bei dem  $PPh_3$ -Derivat **37**<sup>+</sup>, dessen experimentell bestimmte Molekülstruktur die chelatartige Koordination über beide Alkin-substituenten bestätigt (rechte Seite, **Abbildung 11**), finden sich im  $^{31}P$ -NMR von **36**<sup>+</sup> nicht zwei tieffeldverschobene Signale, sondern nur eins bei  $96,7 \text{ ppm}$ . Das unkoordinierte *P*-Atom tritt bereits bei  $19,7 \text{ ppm}$  in Resonanz (vgl. **18**:  $18,1 \text{ ppm}$  und  $20,0 \text{ ppm}$ ).

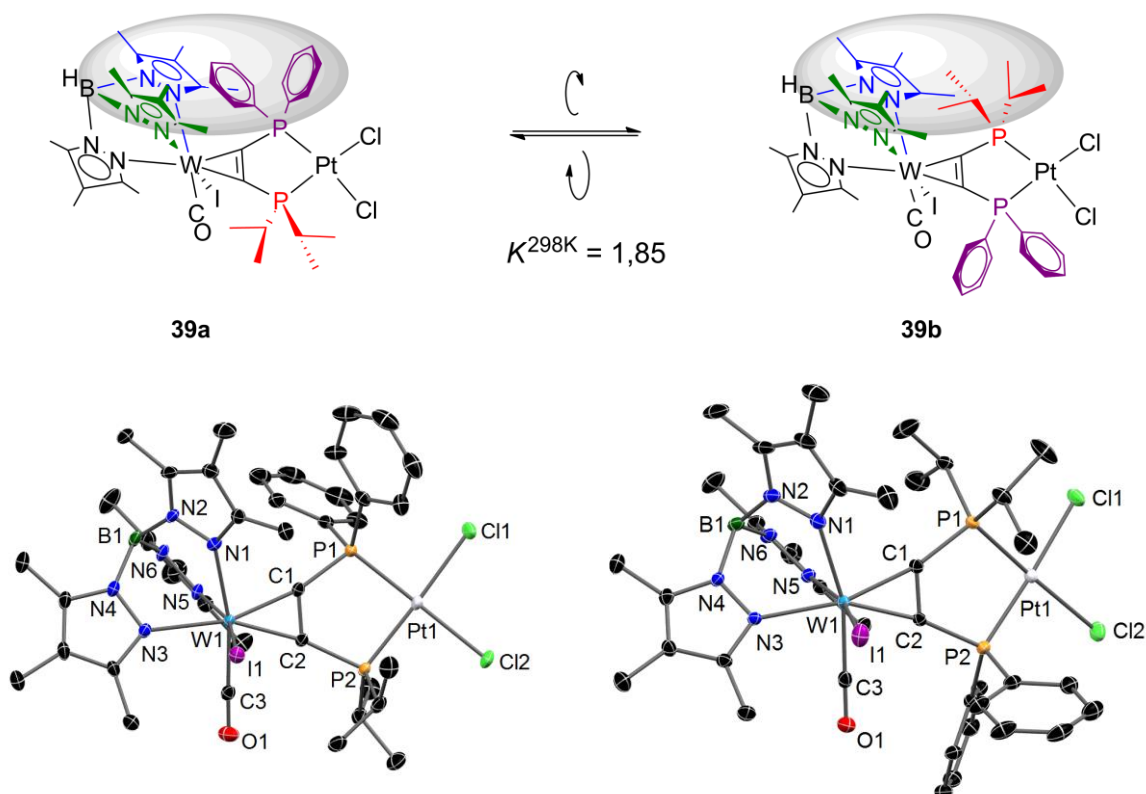


**Abbildung 11** Schematische Darstellung der vermuteten Struktur von **36**<sup>+</sup> (linke Seite) und Molekülstruktur von **37**<sup>+</sup> im Kristall von **37**- $PF_6 \cdot 2 CH_2Cl_2$  (rechte Seite).

Der Einfluss der *P*-Substituenten (Ph oder *i*Pr) auf das Koordinationsverhalten der Bisphosphanylalkinkomplexe **18-20** konnte über eine vollständig charakterisierte Reihe von  $PtCl_2$ -Komplexen **38-40** untersucht werden. Im  $^{31}P$ -NMR dieser Verbindungen findet man wie bei den anderen Koordinationsverbindungen tieffeldverschobene Signale, die nun aber  $^{195}Pt$ -Satelliten aufweisen. Die bestimmten Kopplungskonstanten  $^1J_{PPt}$  zwischen  $3825 \text{ Hz}$  und  $4133 \text{ Hz}$  bewegen sich im Rahmen tabellierter Werte für  $(P \cap P)PtCl_2$ .<sup>[133]</sup> Trotz der unterschiedlichen Bisswinkel von  $112^\circ$

(**18**) und  $157^\circ$  (**20**) in den freien Liganden findet man in den Molekülstrukturen der dinuklearen Komplexe die Koordination über beide *P*-Atome und dementsprechend kurze P–P Abstände von ca. 3,12 Å. Hier zeigt sich die außergewöhnliche Flexibilität der Bisphosphanylalkinkomplexe und die Fähigkeit der [Tp\*W(CO)(I)]-Einheit große Änderungen der  $\pi$ -Acidität des Alkins zu stabilisieren. Mit **39a** lässt sich außerdem zum ersten Mal zeigen, dass auch ein unsymmetrisch substituiertes Bisphosphanylalkin als Brückenligand eingesetzt werden kann. Diese Verbindung ließ sich aus verdünnter DCM Lösung durch Diffusion eines unpolaren Lösungsmittels sauber auskristallisieren, wobei in der Mutterlauge neben restlichem **39a** eine zweite Spezies detektiert wurde. Erneute Kristallisation lieferte dabei überraschenderweise eine saubere kristalline Probe des Rotationsisomers **39b** (siehe **Schema 19**), wobei in der Mutterlauge wiederum die Isomeren-Mischung übrigblieb. Weil im Komplex **19** keine Rotation des Alkinliganden zu beobachten war, also nur ein Isomer existiert, muss die Koordination des Pt<sup>II</sup>-Komplex-Bausteins für das beobachtete Auftreten der Alkinrotation verantwortlich sein.

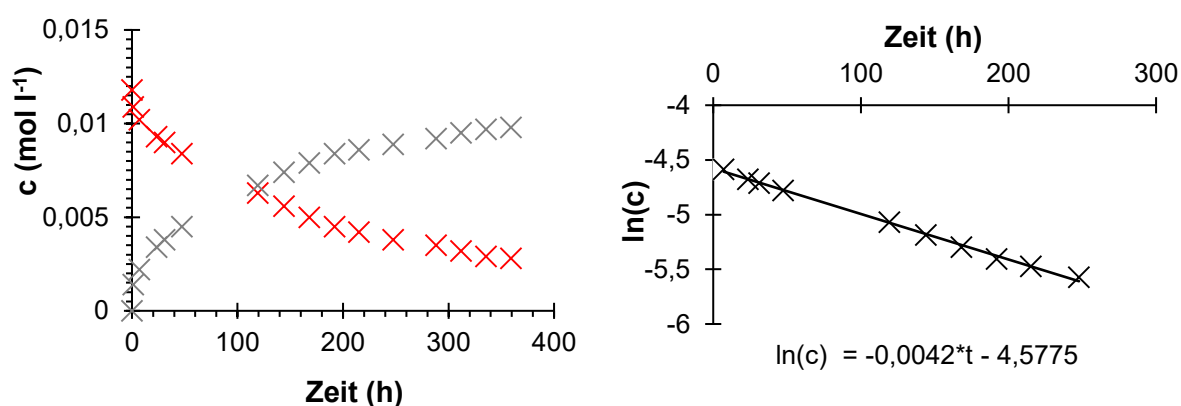
**Schema 19** Isomerisierung von **39a** mit vereinfachter Darstellung des Anisotropiekegels (grau) aufgespannt durch zwei Pyrazolringe (grün/blau) des Tp\*-Liganden.



**Abbildung 12** Molekülstrukturen von **39a** und **39b** im Kristall von **39a**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. **39b**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Molekülstrukturen von **39a** und **39b** in **Abbildung 12** zeigen große Ähnlichkeiten. Erst im Detail wird für **39b** eine günstigere Anordnung des Alkins

sichtbar, die sich in einem kleineren Bisswinkel, kleinerem P–P Abstand ( $-0,012 \text{ \AA}$ ) und einer symmetrischeren W-Alkin Bindung widerspiegelt ( $\Delta_{W_1C_2-W_1C_1} = 0,007 \text{ \AA}$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum sind die Signale der Alkinsubstituenten durch den Einfluss von Anisotropie-Effekten infolge des Eintretens oder Verlassens der  $\text{Tp}^*$ -Pyrazoltasche gut zu unterscheiden (**Schema 19**). Sie verschieben sich wechselseitig in entgegengesetzte Richtungen, sodass eine zeitliche Verfolgung der Konzentrationen durch Integration isomerenspezifischer Signale einfach zu realisieren ist. Der zeitabhängige Konzentrationsverlauf in **Abbildung 13** lässt auf eine Gleichgewichtsreaktion 1.Ordnung schließen. Man findet für die Isomerisierung von **39a** zu **39b**:  $k^1 + k^{-1} = 0,0042 \text{ h}^{-1}$  und  $t_{1/2} = 6,9 \text{ d}$ .



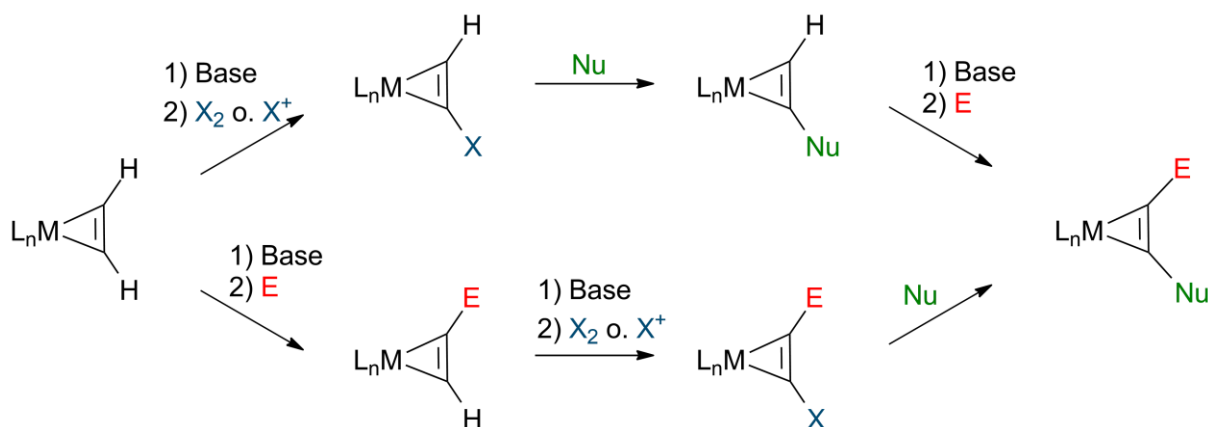
**Abbildung 13** Konzentrationsverlauf der Isomerisierung von **39a** zu **39b** (linke Seite) und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (rechte Seite).

Beim Lösen einer isomeren-reinen Probe von **39(a oder b)** in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet man im NMR die Bildung des jeweiligen Rotationsisomers. Im Gleichgewicht, das sich nach 14 d einstellt, liegen 35 % **39a** und 65 % **39b** vor, was einer Gleichgewichtskonstante von  $K^{298\text{K}} = 1,85$  entspricht. Damit ist Isomer **39b** um  $1,54 \text{ kJ/mol}$  stabiler als **39a**. Dieser Wert passt gut zu DFT-Rechnungen, die einen Energieunterschied von  $\Delta G = 1,7 \text{ kJ/mol}$  vorhersagen. Für die Aktivierung der Rotation durch Koordination an den P-Atomen kommen grundsätzlich elektronische oder sterische Gründe in Frage. Der Verlust an Elektronendichte am Wolfram infolge dieser Koordination könnte die  $\pi$ -Rückbindung zum Alkin schwächen und dadurch eine Rotation erleichtern. Ein sehr vereinfachtes Modellmolekül mit minimaler sterischer Hinderung  $[\text{TpW}(\text{CO})(\text{I})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{PH}_2)]$  zeigt jedoch bei Hinzunahme eines  $\text{PtCl}_2$ -Bausteins keine wesentliche Änderung der berechneten Aktivierungsbarriere. Offensichtlich sind die sterischen Effekte hier entscheidend. Die Verkleinerung der  $\text{C}_{\text{sp}}\text{C}_{\text{sp}}\text{--P}$  Winkel infolge der chelatartigen Koordination sorgt demnach für die Entriegelung der  $\text{Tp}^*/\text{Ph}_2\text{P}$ -Verschränkung, sodass eine Rotation des Alkins zur sterisch und elektronisch günstigsten Position möglich wird.

### 3.3 GEMISCHTSUBSTITUIERTE DONORALKINKOMPLEXE

Nachdem bereits in den Kapiteln 3.1 und 3.2 gezeigt werden konnte, inwieweit sich Donoralkine durch nukleophile bzw. elektrophile Substitution am Komplex-Templat stufenweise aufbauen lassen, lag es nahe, die Vorteile beider Strategien miteinander zu kombinieren, um ein breites Spektrum an Donoralkinkomplexen generieren zu können. **Schema 20** stellt die geplanten Synthesen dar, wobei sich der obere und untere Pfad nur durch die Abfolge der beiden Substitutionsschritte unterscheiden.

**Schema 20** Kombination von elektrophiler und nukleophiler Substitution als Strategie zur Synthese gemischtsubstituierter Alkinkomplexe.



E = Elektrophil. Nu = Nukleophil.  $X_2$  = Halogenmolekül.  $X^+$  = Halogen $^{\delta+}$ -Transfer-Reagenz.

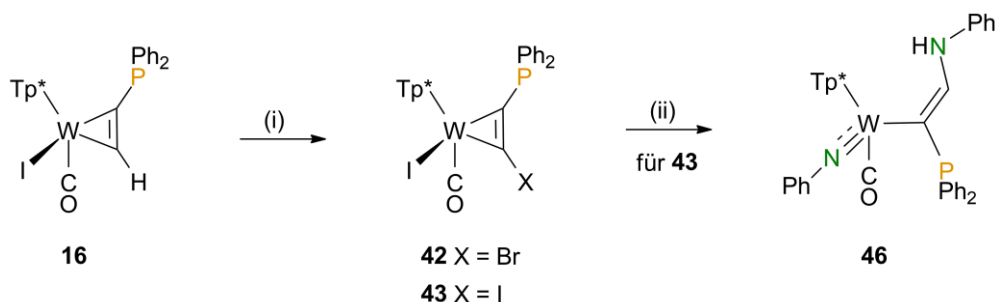
Ein erster Vorversuch wurde mit der Darstellung eines 1-Bromoacetylenkomplexes aus **14** und *N*-Bromsuccinimid (NBS) unternommen. Erstaunlicherweise findet selbst bei Siedetemperatur in THF keine Reaktion statt. Die Synthese gelang schließlich durch Reaktion von NBS mit dem aus **14** bei tiefen Temperaturen generiertem Acetylid-Anion, wenngleich nur unvollständig und als Mischung von 70 %  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{HC}_2\text{Br})]$ , **41<sub>syn</sub>**, 15 %  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{BrC}_2\text{H})]$ , **41<sub>anti</sub>**, und 15 % Edukt. Komplex **41<sub>syn</sub>** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR ein Signal im tiefem Feld für das verbleibende *anti*-Acetylenproton bei 12,04 ppm und ein typisch hochfeldverschobenes Signal für  $\text{HCCBr}$  bei 184,7 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR.<sup>[134]</sup> Die Komplexe **41<sub>syn/anti</sub>** reagieren allerdings mit Benzylamin zu einem komplexen Produktgemisch unter Umlagerung/Zersetzung der Alkin-Einheit. Die elektrophile Substitution mit  $n\text{BuLi}$  und  $\text{ClPPh}_2$  verläuft nicht zum 1-Bromo-2-Phosphanylalkinkomplex, sondern ergibt den Monophosphanylacetylenkomplex **16**. Bei tiefen Temperaturen scheint der Metall-Halogen-Austausch gegenüber der Deprotonierung bevorzugt abzulaufen. Daher wurde für die nächsten Versuche der alternative Reaktionspfad (unten, **Schema 20**) verfolgt bzw. auf Alkinkomplexe zurückgegriffen, die bereits ein Donoratom tragen. Das verbleibende Alkin-Proton dieser Alkinkomplexe sollte dabei über elektrophile Substitution durch ein zweites Donoratom ausgetauscht werden können.



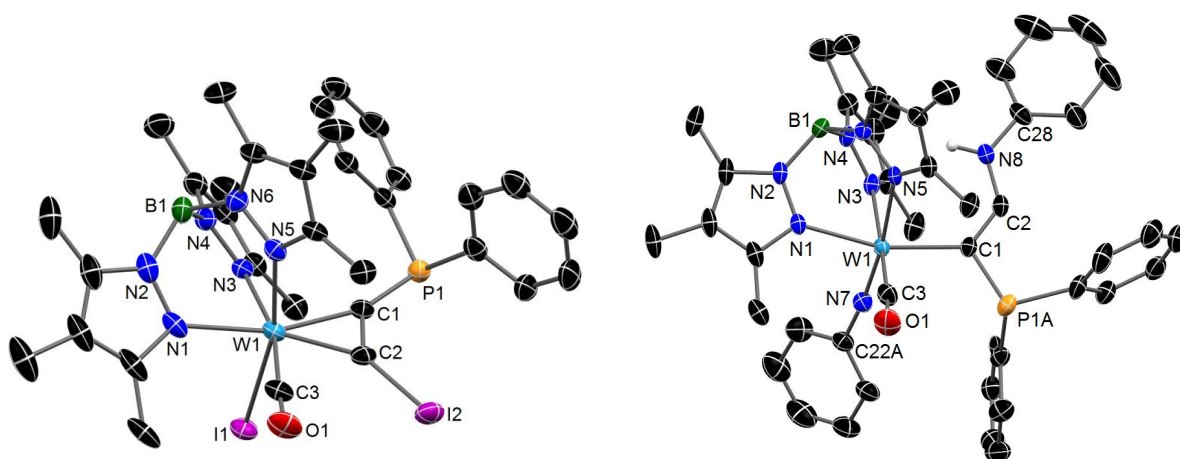
### 3.3.1 Nukleophile Substitution an 1-Halogeno-2-phosphanylalkinkomplexen

Der *P*-Alkinkomplex **16** kann wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben bei tiefen Temperaturen zum entsprechenden Acetylid deprotoniert und mit Elektrophilen umgesetzt werden. Setzt man dabei THF-Lösungen der elementaren Halogene Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> ein, so erhält man die halogenierten Phosphanylalkinkomplexe **42** und **43** (**Schema 21**). Die Molekülstruktur des Iod-Derivats **43** konnte über Röntgenstrukturanalytik aufgeklärt werden (linke Seite, **Abbildung 14**), während das wesentlich stärker oxidationsempfindliche **42** als *P*-Oxid (**44**) in entsprechender Qualität kristallografisch untersucht werden konnte (s. a. Abschnitt 6.1.15). Beide Strukturen bestätigen die Beibehaltung des *side-on* Bindungsmodus mit typischen Bindungsparametern eines 4e-Donoralkinkomplexes.<sup>[135]</sup>

**Schema 21** Synthese und Reaktivität von Alkinkomplexe **42** und **43**.



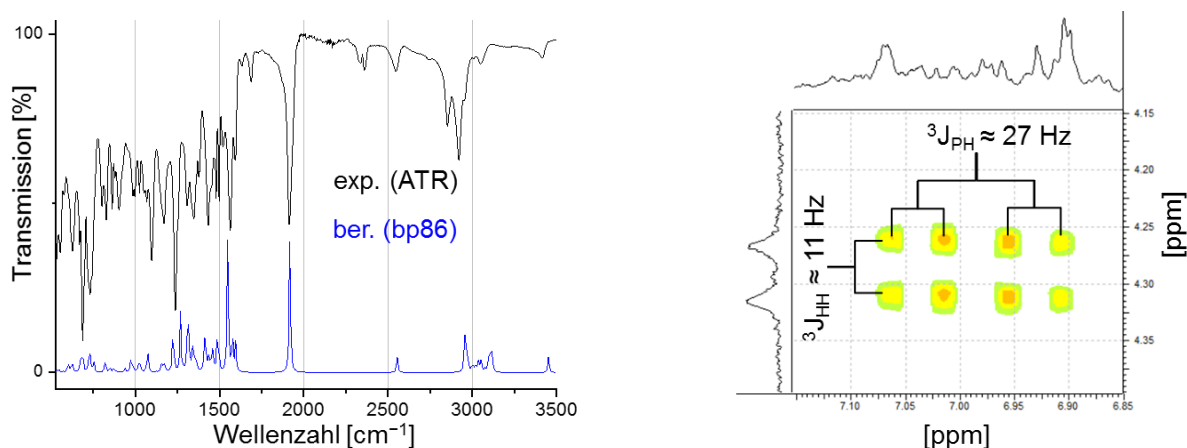
(i) 1) *n*BuLi, –80 °C, THF; 2) Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub>, –80 °C → RT, THF. (ii) xs. PhN(H)Li, THF.



**Abbildung 14** Molekülstrukturen von **43** (linke Seite) und **46** (rechte Seite) im Kristall von **43**·0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0,5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> bzw. **46**. Für **46** ist nur eine von zwei Lagen einer NPh/PPh<sub>2</sub> Fehlordnung gezeigt.

Entgegen bisherigen Erfahrungen<sup>[71,73,136]</sup> mit Halogenalkinkomplexen reagieren weder **42** noch **43** mit einem Überschuss an Benzylamin unter Zugabe von Wärme. Erst der Einsatz des stark basischen LiN(H)Ph<sup>[137]</sup> im Überschuss führt zu einer

merklichen Reaktion. Während **42** zu einem komplizierten Produktgemisch reagiert, aus dem lediglich das *P*-oxidierte Br/Cl Austauschprodukt  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{Cl}\}]$  (**45**) nachgewiesen werden konnte (s. a. **Abbildung A13**), reagiert das Iod-Derivat **43** in isolierbaren Mengen (17 %) zum außergewöhnlichen Imidokomplex **46**. Wie anhand der Molekülstruktur in **Abbildung 14** (rechte Seite) zu erkennen ist, wurden beide Iodidionen, sowohl am Alkin als auch direkt am Wolfram, substituiert. Die ehemalige Alkin-Einheit liegt nun als 1-Alkenyl-Ligand vor, wie anhand der langen W-C1 Bindungslänge von 2,20 Å und der kurzen C1-C2 Bindung von 1,35 Å zu erkennen ist. Anstelle des metallgebundenen Iodidions befindet sich nun ein Nitren als formaler 4e-Donor, dessen hohe Bindungsordnung zum Wolfram durch eine typisch kurze W1-N7 Bindung von 1,77 Å verdeutlicht wird.<sup>[138]</sup> Im Festkörper IR (ATR) findet man neben der CO-Valenzschwingung bei 1914  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive Bande bei 1564  $\text{cm}^{-1}$ , die über DFT-Rechnungen einer komplexen Kombinationsschwingung des Liganden-Systems mit deutlichen C1=C2 Anteilen zugeordnet werden konnte (linke Seite, **Abbildung 15**). Im  $^1\text{H}$ -NMR findet sich das NH als Dublett bei 4,19 ppm, während das  $\text{C}_\beta\text{H}$  bei 6,89 ppm von den zahlreichen Phenylsignalen überdeckt wird. Erst durch ein COSY Experiment (rechte Seite) wird dessen Doppel-Dublett Struktur durch Kopplungen zum NH und zum  $^{31}\text{P}$ -Kern sichtbar. Die Kopplungskonstanten passen dabei zu literaturbekannten Alkenen, die ein ähnliches Substitutionsmuster aufweisen.<sup>[139]</sup>



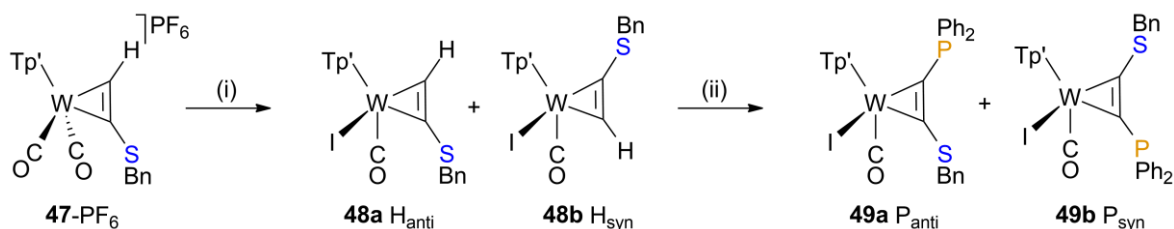
**Abbildung 15** Experimentelles (ATR) und berechnetes (DFT) IR Spektrum von **46** (linke Seite) und ausgewählter Ausschnitt aus dem COSY-NMR in  $\text{CDCl}_3$  Lösung von **46** (rechte Seite) für die Kopplung des charakteristischen  $\text{C}_\beta\text{H}$  Signals mit NH. Siehe auch **Schema 21**.

Nach kurzer Zeit findet man in der Probe ein zweites Signalset, das eine Umsetzung von **46** anzeigt. Möglicherweise handelt es sich um ein Isomer, da **46** einige mit hohen Barrieren verbundene Rotations-Freiheitsgrade aufweist und die kristallisierte Molekülgeometrie nicht unbedingt der thermodynamisch günstigsten entsprechen muss. Eine weitere Aufklärung dieses Prozesses gelang bisher nicht.

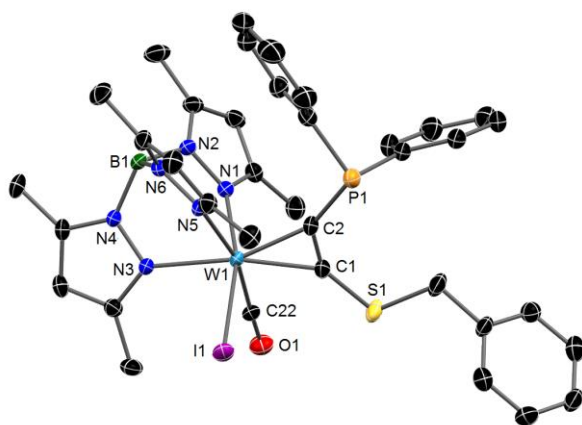
### 3.3.2 Elektrophile Substitution an Sulfanylalkinkomplexen

Der im Arbeitskreis bekannte Dicarbonylkomplex **47**-PF<sub>6</sub> [72] (**Schema 22**), der mit dem Sulfanylsubstituenten ein (geschütztes) Donoratom am Alkin trägt, kann durch Zugabe von Iodidionen zum entsprechend neutralen Monocarbonyl-Derivat **48** überführt werden. Während eine gezielte Deprotonierung des Alkins beim kationischen Komplex **47**<sup>+</sup> nicht gelingt, ist es nun bei **48** möglich, mit <sup>n</sup>BuLi das entsprechende Acetylid bei tiefen Temperaturen *in situ* zu generieren und mit ClPPh<sub>2</sub> als Elektrophil abzufangen. Man erhält in guten Ausbeuten den heterodonorsubstituierten Alkinkomplex **49**, dessen Molekülstruktur in **Abbildung 16** dargestellt ist, wobei die Bindungsparameter auf eine starke Ähnlichkeit mit dem *dppa*-Komplex **18** hinweisen. Sowohl **48** als auch **49** liegen als ≈ 1:1 Mischung von Rotations-Isomeren vor, wie durch NMR Spektroskopie anhand der hochfeldverschobenen Signale der Alkinsubstituenten in *anti*-Position zweifelsfrei belegt ist. Diese Isomeren-Paare konnten nicht über Säulenchromatographie getrennt werden, weswegen für die folgenden Koordinationsversuche die Mischung verwendet wurde. Vor dem geplanten Einsatz von **49** als redoxaktiven Phosphan/Thiolat-Chelat-Ligand muss jedoch noch die Benzyl-Schutzgruppe am S-Atom entfernt werden. In Analogie zur literaturbekannten Synthese von Acetylendithiolat-Komplexen soll die Benzyl-Gruppe reduktiv abgespalten werden (s. a. Kapitel 2.2.1).<sup>[55,56]</sup>

**Schema 22** Synthese eines *P,S* donorsubstituierten Wolframalkinkomplexes **49**.



(i) xs. [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]I, THF. (ii) 1) <sup>n</sup>BuLi, -80 °C, THF. 2) ClPPh<sub>2</sub> -80 °C → RT, THF.



Nr.	{ <i>anti</i> }-C <sub>2</sub> -{ <i>syn</i> }	<sup>1</sup> H-NMR δ [ppm]	<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm]
<b>48a</b>	HC <sub>2</sub> SBn	12,07	—
<b>48b</b>	BnSC <sub>2</sub> H	12,78	—
<b>49a</b>	Ph <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> SBn	—	18,0
<b>49b</b>	BnSC <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	—	18,3

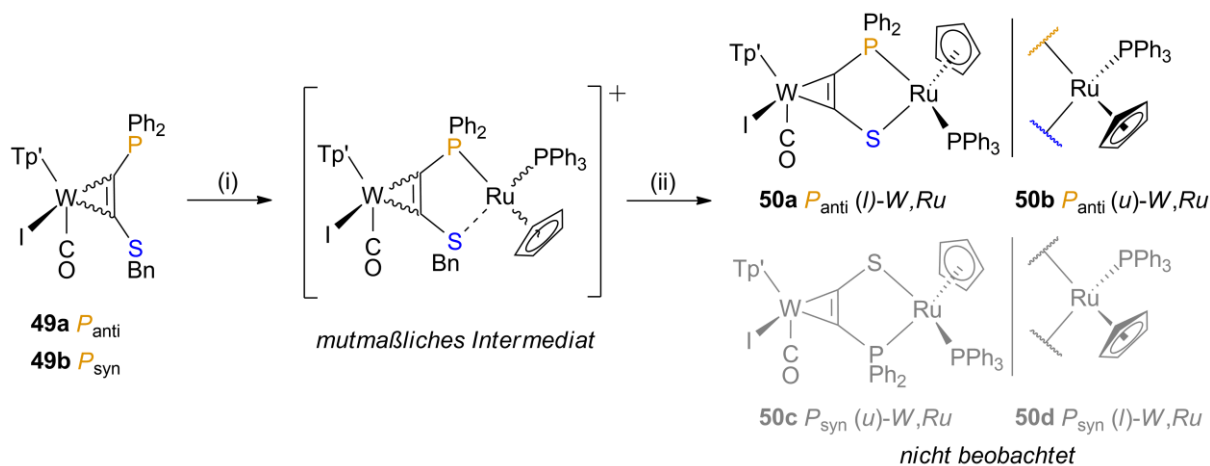
**Abbildung 16** Molekülstruktur von **49a** (linke Seite) im Kristall von **49a** und charakteristische NMR Daten in CDCl<sub>3</sub> (rechte Seite) für **48a/b** und **49a/b**.



### 3.3.3 Koordinationschemie eines *P,S*- Alkinkomplexes

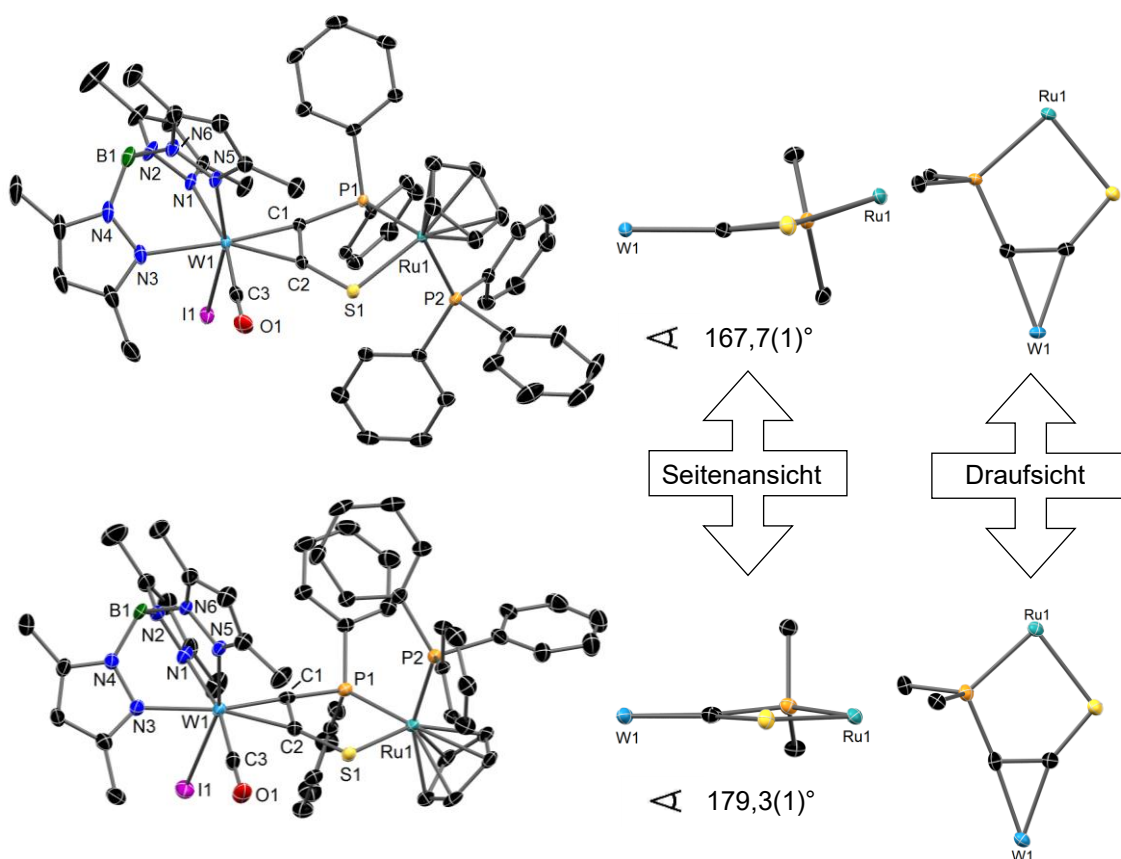
Die Zugabe von  $\text{KC}_8$  zu einer klaren THF-Lösung von **49a/b** führte sofort zu einer Farbvertiefung der Lösung, weshalb in Erwartung einer erfolgreichen Schutzgruppenabspaltung der  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Precursor  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2][\text{PF}_6]$  zugegeben wurde. Im Ergebnis erhielt man dem IR zufolge eine komplexe Produktmischung, die auf einen unklaren Reaktionsverlauf schließen ließ. Bei Zugabe der Reaktanden in umgekehrter Reihenfolge (**Schema 23**), fand man nur noch eine dominierende CO-Valenzschwingungsbande bei  $1905\text{ cm}^{-1}$  für **50a/b**, die einer Erhöhung der Elektronendichte am Wolfram durch Bildung einer formal negativ geladenen Thiolat-Funktion entspricht (vgl.  $1923\text{ cm}^{-1}$  für **49a/b**). Dass die Reaktion nur auf diese Weise funktioniert, ist wahrscheinlich auf die Bildung eines kationischen Intermediates zurückzuführen, in dem **49a/b** mit einer vermutlich stabilen *P*-Koordination ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 87,8; 83,2\text{ ppm}$ ) und einer eher schwachen *S*-Koordination des Sulfides am  $\text{Ru}^{\text{II}}$  bindet. Dieses Intermediat spaltet bei Reduktion selektiv die Benzyl-Gruppe ab. Theoretisch sind für **50** vier Diastereomeren zu erwarten, die sich neben der Lage der Alkinsubstituenten in Bezug auf CO (*syn/anti*) zusätzlich in der relativen Konfiguration der chiralen Metallzentren zueinander unterscheiden. Tatsächlich ließen sich bei der säulenchromatischen Aufreinigung eine rote (**50a**) und eine violette Fraktion (**50b**) isolieren, die jeweils ein Isomer enthielten. Über Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Identität beider Isomere zweifelsfrei geklärt werden. Es handelte sich um dasjenige (*l/u*)-Isomeren Paar, das **49a** enthält. Die anderen möglichen Diastereomere, **50c** bzw. **50d**, konnten nicht gefunden werden. Mit **37-PF<sub>6</sub>**, **50a/b** und dem literaturbekannten Komplex **51** [59a] sind nun drei Systeme vorhanden, dessen Kern-Motive die gleichen Metallzentren, aber unterschiedliche Donorkombinationen im Brückenliganden aufweisen.

**Schema 23** Synthese eines zweikernigen *P,S*-Alkin-verbrückten Komplexes **50** unter Angabe der möglichen Diastereomere.



(i)  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2][\text{PF}_6]$ , THF. (ii)  $\text{KC}_8$ ,  $-40^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , THF.

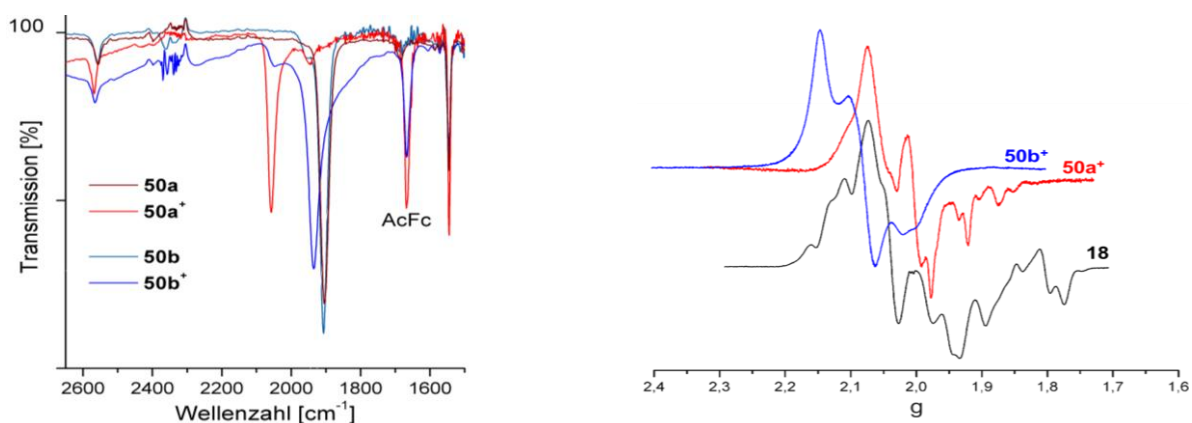
Zunächst sollen jedoch die isolierten Isomere **50a/b** miteinander verglichen werden. Die Molekülstrukturen in **Abbildung 17** sind auf den ersten Blick sehr ähnlich und weisen im Rahmen der Fehlergrenzen beinahe identische Bindungsparameter auf. Erst bei näherer Betrachtung fällt die unterschiedliche Geometrie der Alkin-*S,P*-Brücke auf, die in **50a** deutlich abgewinkelt ist, während diese Einheit bei **50b** weitestgehend planar vorliegt.



**Abbildung 17** Molekülstrukturen von **50a** (oben) und **50b** (unten) im Kristall von **50a**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> bzw. **50b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die angegebenen Winkel beziehen sich auf W1–C1–C2–Ru1.

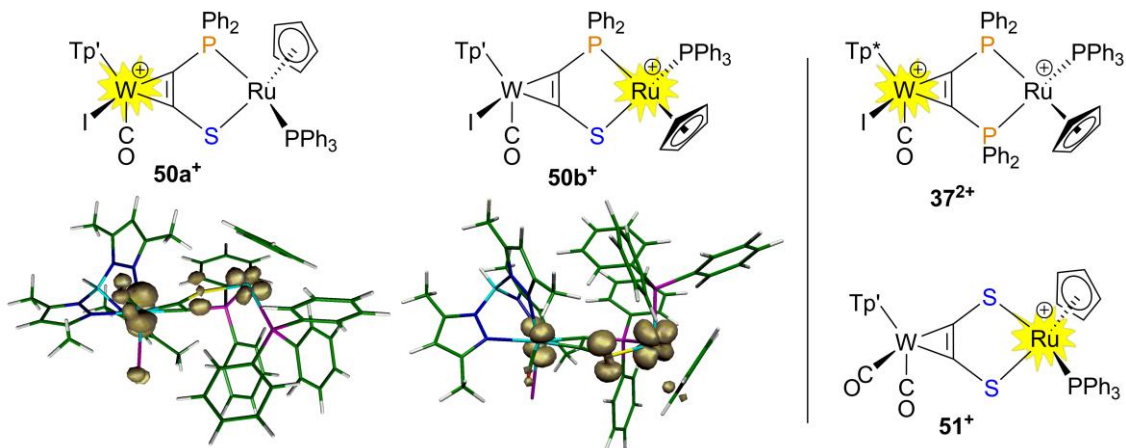
In ihrer elektronischen Struktur unterscheiden sich die Isomere dagegen deutlicher, wie schon der bloße Farbunterschied zwischen Rot und Violett deutlich macht. Im UV/vis-Spektrum findet man entsprechende Absorptionsmaxima bei 500 nm (**50a**) und 519 nm (**50b**). DFT-Rechnungen zeigen für beide Isomere ein am Wolfram lokalisiertes HOMO, wohingegen HOMO–1 und HOMO–2 eher am Ruthenium lokalisiert sind. Interessanterweise ist die energetische Differenz zwischen HOMO und HOMO–1 bei **50b** mit 0,29 eV signifikant kleiner als bei **50a** (0,43 eV). Im CV findet man jeweils einen reversiblen und einen darauffolgenden, irreversiblen Oxidationsprozess. Die Potentiale der ersten Oxidation unterscheiden sich kaum (beide –0,03 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Die Peakpotentiale der zweiten Oxidation liegen jedoch um 70 mV auseinander. Beide Isomere wurden daher unter den

gleichen Bedingungen mit  $[\text{AcFc}][\text{BF}_4]$  oxidiert und spektroskopisch untersucht. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde eine interessante Form der Redoxisomerie<sup>[140]</sup> festgestellt. Denn wie in **Abbildung 18** zu erkennen ist, zeigt **50a**<sup>+</sup> eine hohe Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande um  $+154\text{ cm}^{-1}$  und ein komplexes rhombisches EPR Signal bei  $\langle g \rangle \approx 2,00$ , das dem der Verbindung **18**<sup>+</sup> auffällig ähnlich sieht. Damit kann die erfolgte Oxidation dem Wolfram ( $\text{W}^{\text{II}}$  zu  $\text{W}^{\text{III}}$ ) zugeordnet werden. **50b**<sup>+</sup> weist dagegen nur eine kleine Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande um  $+28\text{ cm}^{-1}$  auf, die nicht mit einer am Wolfram zentrierten Oxidation vereinbar ist. Das dazugehörige EPR Spektrum zeigt außerdem ein rhombisches Signal mit höheren  $g$ -Werten sowie einer angedeuteten Superhyperfeinkopplung für  $g_3$  zu einem  $1/2$  Kern ( $^{31}\text{P}$ ) mit  $A = 36 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ . Diese für paramagnetische  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Verbindungen typischen Werte lassen auf eine Oxidation des  $\text{Ru}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ru}^{\text{III}}$  schließen. Die berechneten Spindichten für die beiden Isomere geben diese Lokalisation der Oxidation zumindest im Trend wieder (**Schema 24**).



**Abbildung 18** IR-spektroskopische Verfolgung der Oxidation von **50a** bzw. **50b** in DCM durch  $[\text{AcFc}][\text{BF}_4]$  (linke Seite) und überlagerte Darstellung der EPR Spektren von **18**- $\text{BF}_4$ , **50a**- $\text{BF}_4$  und **50b**- $\text{BF}_4$  in gefrorenem THF/DCM (2:1) (rechte Seite).

**Schema 24** Lokalisation des Oxidationsprozesses für **50a**<sup>+</sup>, **50b**<sup>+</sup>, **37**<sup>2+</sup> und **51** sowie berechnete Spindichten für **50a**<sup>+</sup> und **50b**<sup>+</sup> (BP86, def2-TZVP, ECP(W, Ru, I)).



Die DFT-Rechnungen zeigen außerdem, dass bereits kleinere Einflüsse wie die Berücksichtigung eines Lösungsmittel-Modells oder Anions einen merklichen Effekt auf die Spindichteverteilung haben. Möglicherweise lässt sich durch geeignete Experimente zu dem Redoxisomeren-Paar **50a**<sup>+</sup>/**50b**<sup>+</sup> zusätzlich thermische Redoxisomerie<sup>[140a,141]</sup> für jeweils beide geometrischen Isomere feststellen. Die zum Nachweis eines energetisch erreichbaren Gleichgewichts nötigen temperaturabhängigen spektroskopischen Messungen waren bisher allerdings nicht möglich.

Der Vergleich mit den analogen *P,P*- und *S,S*-Systemen betont die Sonderstellung des *P,S*-Systems in der Reihe der durch Donoralkine verbrückten W/Ru-Komplexe **37**-PF<sub>6</sub>, **50a/b**, **51**. Die Oxidation von **37**<sup>+</sup> geht mit einer großen Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande zu höheren Energien einher (**Tabelle 4**) und zeigt somit einen W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup> Prozess an. Der Acetylendithiolat-Komplex **51** wird dagegen am Ruthenium oxidiert, wie anhand des EPR Spektrums von **51**<sup>+</sup> gezeigt werden konnte.<sup>[56,59a]</sup> Die beobachtete, mittelgroße Verschiebung der CO-Valenzschwingungen im IR ist das Ergebnis der hohen elektronischen Kooperativität beider Metallzentren über das  $\pi$ -System des planaren Brückenliganden, dessen Geometrie zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Der *dppa*-verbrückte Komplex **37**<sup>+</sup> weist dagegen eine deutlich gewinkelte Struktur auf, die keine direkten  $\pi$ -Wechselwirkungen erlaubt (s. a. **Abbildung 11**). Entsprechend der Fähigkeit, den paramagnetischen Zustand durch Delokalisation über den Brückenliganden zu stabilisieren, sind die oxidierten Spezies in der Reihe **37**<sup>2+</sup> < **50a**<sup>+</sup> < **50b**<sup>+</sup> < **51**<sup>+</sup> zunehmend stabiler. Der Einfluss der in dieser Arbeit eingeführten Phosphan-Funktionen ist also nicht nur auf die bloße Molekülgeometrie beschränkt, sondern hat auch erhebliche Folgen für die elektronische Struktur der dinuklearen Komplexe. Bereits eine Phosphan-Funktion im Brückenliganden reicht aus, um die Kommunikation der Metallzentren entscheidend zu beeinflussen.

**Tabelle 4** Spektroskopische Daten zu den heterobimetallischen W/Ru Komplexen.

Nr.	IR <sup>a</sup> [cm <sup>-1</sup> ] $\nu(\text{CO})$	Farbe	<sup>31</sup> P{H}-NMR [ppm]		CV <sup>c</sup> [V] vs. Fc/Fc <sup>+</sup>		Oxidation	IR <sup>a</sup> [cm <sup>-1</sup> ] $\nu(\text{CO})$	Farbe	EPR <sup>d</sup> <g>
			$\delta(\text{PPh}_3)$	$J_{\text{PP}}$	rev. Ox. 1	irrev. Ox. 2				
<b>37</b> -PF <sub>6</sub>	1949	grün	39,9	31,2	+0,51	—	-e <sup>-</sup>	2085	rot	— <sup>e</sup>
<b>50a</b>	1903	rot	51,6	41,6	-0,03	+0,60		2058	grün	≈2,00 <sup>f</sup>
<b>50b</b>	1907	violett	53,6	43,6	-0,03	+0,53		1935	grün	2,074
<b>51</b>	1947 <sup>b</sup>	blau	55,9	—	-0,26	+0,45		2001 <sup>b</sup>	violett	2,038

**51**: {Tp' W(CO)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>S)}{Ru(Cp)(PPh<sub>3</sub>)}. <sup>a</sup> in DCM. <sup>b</sup> Ø. <sup>c</sup>  $E_{1/2}$  (rev.) or  $E_p$  (irrev.) in DCM,  $\nu = 0,1$  V/s. <sup>d</sup> in gefrorenem THF/DCM (2:1). <sup>e</sup> sehr kurzlebig. <sup>f</sup> stark anisotropes Signal (vgl. **18**<sup>+</sup>).

## 4 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794–795.
- [2] a) C. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 164–178; b) K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, 74, 531–553; c) W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9752–9765.
- [3] a) P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9737–9740; b) O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1440–1459.
- [4] a) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, 2, 270–279; b) V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10374–10380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10228–10234.
- [5] a) J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 705–762; b) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580–1588.
- [6] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2347–2364.
- [7] a) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2340–2343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2217–2220.; b) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biological Chemistry* **2005**, 386, 1023–1033; c) M. Königsman, N. Donati, D. Stein, H. Schönberg, J. Harmer, A. Sreekanth, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3637–3640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3567–3570.; d) L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, 455, 333–340.
- [8] K. Wang, E. I. Stiefel, *Science* **2001**, 291, 106–109.
- [9] a) C. A. Grapperhaus, K. Ouch, M. S. Mashuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 64–65; b) K. Ouch, M. S. Mashuta, C. A. Grapperhaus, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9904–9914.
- [10] a) G. P. Sollott, J. L. Snead, S. Portnoy, W. R. Peterson, JR., H. E. Mertwoy, *U. S. Dep. Commer., Off. Tech. Serv., PB Rep.* **1965**, Vol. II, 441–452; b) G. Marr, T. Hunt, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1070–1072.
- [11] a) K.-S. Gan, T. S. A. Hor in *Ferrocenes* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), WILEY-VCH Verlag, **1994**, 3–104; b) G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161–196; c) S. W. Chien, T. S. Andy Hor in *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules* (Ed.: P. Stepnicka), John Wiley & Sons, **2008**, 33–116; d) A. Fihri, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2017–2055.
- [12] P. Zanello in *Ferrocenes* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), WILEY-VCH Verlag, **1994**, 317–430.
- [13] a) I. M. Lorkovic, R. R. Duff, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3617–3618; b) A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 936–952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 894–908.
- [14] V. Blanco, D. A. Leigh, V. Marcos, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5341–5370.
- [15] a) R. T. Hembre, J. S. McQueen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 79–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 65–67.; b) A. G. Tennyson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9420–9429; c) Q. Zhang, X. Cui, L. Zhang, S. Luo, H. Wang, Y. Wu, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5299–5302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5210–5213.
- [16] a) L. Hettmanczyk, S. Manck, C. Hoyer, S. Hohloch, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10949–10952; b) S. Ibáñez, M. Poyatos, L. N. Dawe, D. Gusev, E. Peris, *Organometallics* **2016**, 35, 2747–2758; c) L. Hettmanczyk, L. Suntrup, S. Klenk, C. Hoyer, B. Sarkar, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 576–585.
- [17] S. M. Shepard, P. L. Diaconescu, *Organometallics* **2016**, 35, 2446–2453.
- [18] a) P. Neumann, H. Dib, A.-M. Caminade, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 316–319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 311–314.; b) P. Neumann, H. Dib, A. Sournia-Saquet, T. Grell, M. Handke, A.-M. Caminade, E. Hey-Hawkins, *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 6590–6604.
- [19] a) C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7410–7411; b) E. M. Broderick, N. Guo, C. S. Vogel, C. Xu, J. Sutter, J. T. Miller, K. Meyer, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9278–9281; c) X. Wang, A. Thevenon, J. L. Brosmer, I. Yu, S. I. Khan, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11264–11267; d) L. A. Brown, J. L. Rhinehart, B. K. Long, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6057–6060; e) M. Chen, B. Yang, C. Chen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15740–15744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15520–15524.; f) S. M. Quan, X. Wang, R. Zhang, P. L. Diaconescu, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6768–6778; g) D. N. Lastovickova, H. Shao, G. Lu, P. Liu, C. W. Bielawski, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5994–6000.
- [20] a) M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7045–7048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885–6888.; b) G. Liu, H. He, J. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1610–1620; c) L. H. Peeck, S. Leuthäusser, H. Plenio, *Organometallics* **2010**, *29*, 4339–4345; d) W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3416–3418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356–3358.; e) K. Arumugam, C. D. Varnado, S. Sproules, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 10866–10875.
- [21] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3940–3951.
- [22] a) R. T. Hembre, J. S. McQueen, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 798–803; b) M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788–789; c) M. R. Ringenberg, M. J. Nilges, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2010**, *29*, 1956–1965; d) N. Deibel, D. Schweinfurth, S. Hohloch, J. Fiedler, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2388–2390.
- [23] a) R. F. Munha, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3751–3766; b) D. L. J. Broere, R. Plessius, J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6886–6915.
- [24] a) M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341; b) P. J. Chirik, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1687–1695; c) J. L. Wong, R. H. Sanchez, J. G. Logan, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1906–1910.
- [25] a) A. L. Smith, L. A. Clapp, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *Polyhedron* **2010**, *29*, 164–169; b) A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360.
- [26] a) C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2740–2746; b) J. Jacquet, E. Salanouve, M. Orio, H. Vezin, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10394–10397; c) J. Jacquet, P. Chaumont, G. Gontard, M. Orio, H. Vezin, S. Blanchard, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10870–10874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10712–10716.
- [27] E. M. Matson, S. R. Opperswall, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7295–7304.
- [28] a) K. J. Blackmore, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5559–5561; b) M. R. Haneline, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8410–8411; c) K. J. Blackmore, N. Lal, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2728–2729.
- [29] a) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 363–375; b) P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5252–5265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5170–5181.
- [30] a) C. T. Lam, P. W. R. Corfield, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 617–618; b) J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4069–4074; c) C. M. Giandomenico, C. T. Lam, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1263–1271.
- [31] a) F. A. Cotton, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3734–3735; b) F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6987–6993.
- [32] D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 511–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 525–526.
- [33] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2669–2670.
- [34] M. H. Chisholm, D. Ho, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Organometallics* **1989**, *8*, 1626–1636.
- [35] a) A. C. Filippou, *Polyhedron* **1990**, *9*, 727–738; b) A. C. Filippou, W. Grünleitner, Z. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1991**, *46*; c) A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1167–1169.; d) A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 201–223; e) A. C. Filippou, B. Lungwitz, G. Kociok-Köhn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1905–1910.
- [36] a) J. J. da Silva, M. A. Pellinghelli, A. J. Pombeiro, R. L. Richards, A. Tiripicchio, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C8–C10; b) Y. Wang, Da Silva, Joao J. R. Frausto, A. J. L.

- Pombeiro, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, R. A. Henderson, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1183–1191; c) R. A. Henderson, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, Da Silva, Joao J. R. Frausto, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1193–1199.
- [37] A. C. Filippou, T. Rosenauer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2499–2502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2393–2396.
- [38] Ò. Àrias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, *33*, 1774–1786.
- [39] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10503–10512.
- [40] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *11*, 182–189.
- [41] E. Weiss, W. Büchner, *HCA* **1963**, *46*, 1121–1127.
- [42] P. A. Bianconi, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 311–313.
- [43] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564–7566.
- [44] J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6564–6570.
- [45] P. A. Bianconi, R. N. Vrtis, C. P. Rao, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *Organometallics* **1987**, *6*, 1968–1977.
- [46] J. A. Buss, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16466–16477.
- [47] A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816–13817.
- [48] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829–831.
- [49] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602–9603.
- [50] a) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79; b) S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051.
- [51] D. Vijay, G. N. Sastry, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *732*, 71–78.
- [52] B. Beagley, V. Ulbrecht, S. Katsumata, D. R. Lloyd, J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 1278–1288.
- [53] D. C. Miller, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 235–250.
- [54] a) C. Benisch, R. Gleiter, T. H. Staeb, B. Nuber, T. Oeser, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 102–112; b) D. B. Werz, J. H. Schulte, B. J. Rausch, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2585–2593.
- [55] a) W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053–2054; b) W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800; c) W. W. Seidel, B. L. Sánchez, M. J. Meel, A. Hepp, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 936–943; d) W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 14702–14711.
- [56] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- [57] W. W. Seidel, M. J. Meel, S. R. Hughes, F. Hupka, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12825–12828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12617–12620.
- [58] a) W. W. Seidel, M. J. Meel, T. Lügger, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 669–674; b) W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. Castelar Ariza, T. Pape, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 791–798; c) W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5523–5528; d) K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4258–4267; e) W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 624–631; f) S. Kleinschmidt, D. Schallenberg, K. Helmdach, A. Hinz, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2015**, *34*, 1091–1097; g) K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2300–2305.
- [59] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976–7979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798–7800.; b) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000.



- [60] H. Hartmann, C. Beermann, H. Czempik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 287, 261–272.
- [61] a) A. J. Carty, A. Efraty, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1598–1599; b) A. J. Carty, A. Efraty, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, 4, 427–431; c) A. J. Carty, A. Efraty, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1559–1561; d) A. J. Carty, A. Efraty, T. W. Ng, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 1429–1431; e) A. J. Carty, A. Efraty, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2573–2578; f) W. A. Anderson, A. J. Carty, A. Efraty, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 3361–3366; g) A. J. Carty, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 543–550; h) A. J. Carty, A. Efraty, T. W. Ng, T. Birchall, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1263–1268; i) A. J. Carty, T. W. Ng, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 149–150.
- [62] H.-C. Bechthold, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, 331–339.
- [63] B. C. Ward, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1532–1538.
- [64] a) T. M. Nickel, S. Y. W. Yau, M. J. Went, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 775–776; b) A. K. Powell, M. J. Went, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 439–445.
- [65] D. Rodewald, C. Schulzke, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 29–35.
- [66] a) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, P. Brüggegger, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 223–234; b) F.-E. Hong, Y.-C. Huang, S.-L. Wang, F.-L. Liao, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 450–452; c) F.-E. Hong, Y.-C. Chang, R.-E. Chang, S.-C. Chen, B.-T. Ko, *Organometallics* **2002**, 21, 961–967; d) F.-E. Hong, C.-P. Chang, Y.-C. Chang, *Dalton Trans.* **2003**, 3892–3897; e) F.-E. Hong, Y.-C. Chang, C.-P. Chang, Y.-L. Huang, *Dalton Trans.* **2004**, 157–165; f) P. Sevilano, S. Koenig, D. Himmel, O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2236–2240; g) P. Sevilano, O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1783–1786.
- [67] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17556–17565.
- [68] B. Witulski, C. Alayrac, T. Murai in *Science of Synthesis. Houben-Weyl: Methods of Molecular Transformations* (Eds.: C. Alayrac, A. d. Meijere, D. Bellus, J. Houben, T. Weyl), Thieme, **2006**, 735–904.
- [69] a) H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1986**, 5, 2481–2488; b) R. A. Doyle, R. J. Angelici, *Organometallics* **1989**, 8, 2207–2214; c) E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3230–3231; d) E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4166–4174; e) E. M. Carnahan, J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 90–97; f) K. C. Stone, G. M. Jamison, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 161–172.
- [70] a) A. K. List, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4855–4856; b) A. K. List, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, 8, 2010–2016.
- [71] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, A. Hinz, D. Hollmann, W. W. Seidel, *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 11191–11195.
- [72] W. Dachtler, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2013**.
- [73] J. Rüger, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [74] S. G. Feng, A. S. Gamble, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, 10, 3504–3512.
- [75] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288–6294; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 497–509; c) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943–980.
- [76] Y. Brunel, G. Rousseau, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2619–2622.
- [77] C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3825–3830.
- [78] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [79] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Mülle, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618–620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 564–565.
- [80] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59–128; b) A. A. Antonova, A. B. Ioganson, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 693; c) H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1077–1089; d) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197–257; e) M. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 977–1025.
- [81] a) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219–300; b) D. A. Kissounko, M. V. Zabalov, G. P. Brusova, A. L. Dmitrii, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, 75, 351.



- [82] a) T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 457–459; b) T. J. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, T. Wieckowski, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 59–61; c) F. J. Lalor, T. J. Desmond, G. M. Cotter, C. A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1709–1726.
- [83] a) T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 75–77; b) S. Chaona, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. M. Hunt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1606–1608; c) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2324–2325; d) B. E. Woodworth, D. S. Frohnapfel, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 1655–1662; e) A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4992–5002; f) A. E. Enriquez, J. L. Templeton, *Organometallics* **2002**, *21*, 852–863; g) K. C. Stone, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 13–19; h) F. J. Lalor, S. A. O'Neill, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 249–265; i) R. L. Cordiner, A. F. Hill, J. Wagler, *Organometallics* **2008**, *27*, 4532–4540; j) L. M. Caldwell, A. F. Hill, R. Stranger, R. N. L. Terrett, K. M. von Nessi, J. S. Ward, A. C. Willis, *Organometallics* **2014**, *34*, 328–334.
- [84] G. M. Jamison, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1954–1959.
- [85] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 1993, 561–562.
- [86] a) R. L. Cordiner, A. F. Hill, J. Wagler, *Organometallics* **2008**, *27*, 5177–5179; b) R. L. Cordiner, P. A. Gugger, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2009**, *28*, 6632–6635; c) A. L. Colebatch, A. F. Hill, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 6482–6487; d) R. L. Cordiner, A. F. Hill, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *30*, 139–144; e) A. F. Hill, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2011**, *30*, 3237–3241; f) A. F. Hill, M. Sharma, A. C. Willis, *Organometallics* **2012**, *31*, 2538–2542; g) A. L. Colebatch, A. F. Hill, M. Sharma, *Organometallics* **2015**, *34*, 2165–2182; h) A. L. Colebatch, A. F. Hill, *Organometallics* **2016**, *35*, 2249–2255; i) A. L. Colebatch, Y.-S. Han, A. F. Hill, M. Sharma, R. Shang, J. S. Ward, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1832–1835.
- [87] a) H. Fujita, R. Endo, A. Aoyama, T. Ichii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1846–1852; b) G. Himbert, W. Schwickerath, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 85–97; c) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. L. Lomas, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, K. Suntharalingam, *Organometallics* **2008**, *27*, 6300–6306; d) P. Dröse, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1953–1956; e) W. W. Seidel, W. Dachtler, T. Pape, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 116–121; f) F. M. A. Sroor, C. G. Hrib, L. Hilfert, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2390–2394; g) C. Jiang, P. J. Young, C. B. Durr, T. F. Spilker, M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5836–5844.
- [88] a) K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, W. R. Kenan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4474–4483; b) A. S. Gamble, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1818–1824; c) A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 721–722.
- [89] A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1350–1352.
- [90] a) M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 1857–1864; b) D. S. Frohnapfel, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3759–3769.
- [91] C. G. Young, S. Thomas, R. W. Gable, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1299–1306.
- [92] C. C. Philipp, C. G. Young, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5437–5443.
- [93] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [94] O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610–4616.
- [95] a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299–304; b) P. Dierkes, P. van W. N. M. Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519–1530; c) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2770.
- [96] a) J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 614–620; b) V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- [97] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2008**.
- [98] T. Li, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 3796–3803.

- [99] a) I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. Guy Orpen, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **1999**, 2403–2404; b) C. J. Adams, I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2007**, 62–72.
- [100] a) C. J. Adams, K. M. Anderson, N. G. Connelly, D. J. Harding, A. G. Orpen, E. Patron, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **2002**, 130–131; b) C. J. Adams, K. M. Anderson, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2009**, 530–543.
- [101] a) F. G. Bordwell, J. P. Cheng, J. A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1229–1231; b) M. Tilset, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6711–6717; c) V. D. Parker, K. L. Handoo, F. Roness, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7493–7498; d) V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7458–7462.
- [102] E. P. Cappellani, S. D. Drouin, G. Jia, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3375–3388.
- [103] D. R. Lide (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- [104] E. A. Mader, V. W. Manner, T. F. Markle, A. Wu, J. A. Franz, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4335–4345.
- [105] Y. Zhu, L. Li, Z. Shen, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 13246–13252.
- [106] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* **2003**, *77*, 419–449.
- [107] a) D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, C. F. Campana, M. Haase, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 243–252; b) J. D. Debad, P. Legzdins, R. Reina, M. A. Young, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1994**, *13*, 4315–4321; c) A. L. Odom, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6613–6614; d) E. W. Jandciu, P. Legzdins, W. S. McNeil, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **2000**, 1809–1810.
- [108] a) J. A. Smieja, R. E. Stevens, D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3206–3213; b) M. A. Alvarez, M. E. García, D. García-Vivo, M. A. Ruiz, A. Toyos, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10536–10538.
- [109] J. D. Caranto, A. Weitz, M. P. Hendrich, D. M. Kurtz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7981–7992.
- [110] R. Longhi, R. O. Ragsdale, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 768–770.
- [111] S. Poh, R. Hernandez, M. Inagaki, P. G. Jessop, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 583–586.
- [112] A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7709–7713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567–7571.
- [113] M. D. Lim, I. M. Lorkovic, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1026–1028.
- [114] Y.-L. Zhao, M. D. Bartberger, K. Goto, K. Shimada, T. Kawashima, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7964–7965.
- [115] a) S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Shioji, A. Ohno, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1699–1707; b) M. Nakamura, M. Miki, T. Majima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1447–1452.
- [116] F. Kunkel, H. Goesmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1997**, *52*, 1287–1290.
- [117] a) N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, T. S. Cameron, A. Linden, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1521–1528; b) G. Singh, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *97*, 125–139; c) C. Bolli, J. Gellhaar, C. Jenne, M. Keßler, H. Scherer, H. Seeger, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4326–4334; d) C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12256–12264.
- [118] M. A. Beckett, D. P. Cassidy, A. J. Duffin, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 229–232.
- [119] M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 193–202.
- [120] G. L. Tolnai, S. Ganss, J. P. Brand, J. Waser, *Org. Lett.* **2012**, *15*, 112–115.
- [121] J. Wiedermann, K. Mereiter, K. Kirchner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 67–72.
- [122] E. Rüba, W. Simanko, K. Mauthner, K. M. Soldouzi, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3843–3850.
- [123] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411–428.
- [124] C.-H. Ueng, G.-Y. Hwang, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 522–525.
- [125] I. Bernal, G. M. Reisner, G. R. Dobson, C. B. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *121*, 199–206.

- [126] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [127] a) M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3697–3702; b) S. J. Sherlock, D. C. Boyd, B. Moasser, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3626–3632.
- [128] M. R. Ringenberg, M. Schwilk, F. Wittkamp, U.-P. Apfel, W. Kaim, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 1770–1774.
- [129] J. R. Sowa, V. Zanotti, G. Facchin, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9185–9192.
- [130] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [131] A. Kaeser, O. Moudam, G. Accorsi, I. Séguy, J. Navarro, A. Belbakra, C. Duhayon, N. Armaroli, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1345–1355.
- [132] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [133] a) P. G. Waddell, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8620–8625; b) B. Z. Momeni, H. Kazmi, A. Najafi, *HCA* **2011**, *94*, 1618–1627.
- [134] S.-T. Lin, C.-C. Lee, D. W. Liang, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9619–9623.
- [135] J. L. Templeton in *Advances in Organometallic Chemistry* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1989**, 1–100.
- [136] a) A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 224–226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 207–209.; b) K. Helmdach, J. Ruger, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2616–2619.
- [137] Z. Li, J. Huang, T. Yao, Y. Qian, M. Leng, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 339–347.
- [138] a) L. Li, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8190–8192; b) K. R. Powell, P. J. Perez, L. Luan, S. G. Feng, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1994**, *13*, 1851–1864; c) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5127–5136; d) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2547–2555.
- [139] A. Hauser, H. Köppel, T. Forner, K.-D. Schleinitz, H.-G. Henning, *J. Prakt. Chem.* **1977**, *319*, 263–273.
- [140] a) E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2957–2971; b) F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rüegger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 395–399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 385–389.; c) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10736–10739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10584–10587.
- [141] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.



## 5 PUBLIKATIONEN

Dieses Kapitel beinhaltet die Original-Publikationen zu den im Kapitel 3 vorgestellten Arbeiten. Der eigene Beitrag ist im Folgenden gesondert hervorgehoben.

Alle experimentellen Arbeiten in Kapitel 5.1 (*Chem. Commun.* **2016**, 52, 2616–2619) wurden von mir durchgeführt. Einige Experimente waren dabei schon Bestandteil meiner Master-Arbeit. Ich habe beim Verfassen des Manuskripts mitgewirkt und zusätzlich die Hintergrundinformationen verfasst. Der eigene Beitrag beläuft sich auf ca. 80 %.

Alle experimentellen Arbeiten in Kapitel 5.2 (*Chem. Commun.* **2017**, 53, 5894–5897) wurden von mir (L = I) oder unter meiner Aufsicht (L = CN) von Stephan Ludwig während seiner Master-Arbeit durchgeführt. Von den publizierten Kristallstrukturen habe ich 2/8 selbständig vermessen, gelöst und verfeinert. Ich habe beim Verfassen des Manuskripts mitgewirkt und zusätzlich die Hintergrundinformationen verfasst. Der eigene Beitrag beläuft sich auf ca. 75 %.

Alle experimentellen Arbeiten in Kapitel 5.3 (*Dalton. Trans.* **2017**, 46, 11140–11144) wurden von mir oder unter meiner Aufsicht von Stephan Dörk während seiner Bachelor-Arbeit durchgeführt und später von mir nochmals verifiziert und vervollständigt. Von den publizierten Kristallstrukturen habe ich 5/6 selbständig vermessen, gelöst und verfeinert. Ich habe beim Verfassen des Manuskripts mitgewirkt und zusätzlich die Hintergrundinformationen verfasst. Der eigene Beitrag beläuft sich auf ca. 80 %.

Alle experimentellen Arbeiten in Kapitel 5.4 (*noch nicht veröffentlicht*) wurden von mir durchgeführt. Von den diskutierten Kristallstrukturen habe ich 6/10 selbständig vermessen, gelöst und verfeinert. Ich habe das Manuskript und die Hintergrundinformationen verfasst. Der eigene Beitrag beläuft sich auf ca. 90 %.

Ungefähr zwei Drittel der experimentellen Arbeiten in Kapitel 5.5 (*noch nicht veröffentlicht*) wurden von mir durchgeführt. Die einleitende Chemie (Verbindung 1 bis 7-PF<sub>6</sub>) stammt aus nicht-publizierten Teilen der Dissertation von Dr. Woldemar Dachtler. Von den diskutierten Kristallstrukturen habe ich 5/9 selbständig vermessen, gelöst und verfeinert. Ich habe beim Verfassen des Manuskripts maßgeblich mitgewirkt und zusätzlich die Hintergrundinformationen verfasst. Der eigene Beitrag beläuft sich auf ca. 65 %.



## 5.1 DUAL NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION AT A W(II) {ETA}<sup>2</sup>- COORDINATED DIIDO ACETYLENE LEADING TO AN AMIDINIUM CARBYNE COMPLEX

Kai Helmdach, Julia Rüger, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel

*Chem. Commun.* **2016**, 52, 2616–2619.

DOI: [10.1039/C5CC10397E](https://doi.org/10.1039/C5CC10397E)

Reproduced from *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2616–2619 with permission from  
The Royal Society of Chemistry.





## 5.2 SYNTHESIS AND ACTIVATION POTENTIAL OF AN OPEN SHELL DIPHOSPHINE

Kai Helmdach, Stephan Ludwig, Alexander Villinger, Dirk Hollmann, Jutta Kösters and Wolfram W. Seidel

*Chem. Commun.* **2017**, 53, 5894–5897.

DOI: [10.1039/C7CC02114C](https://doi.org/10.1039/C7CC02114C)

Reproduced from *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5894–5897 with permission from The Royal Society of Chemistry.



### 5.3 STERICALLY ENCUMBERED METALLA-DIPHOSPHINES: UNLOCKING ALKYNE ROTATION BY $\text{Pt}^{\text{II}}$ COORDINATION

Kai Helmdach, Stephan Dörk, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel

*Dalton. Trans.* **2017**, 46, 11140–11144.

DOI: [10.1039/C7DT01803G](https://doi.org/10.1039/C7DT01803G)

Reproduced from *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 11140–11144 with permission from The Royal Society of Chemistry.



## 5.4 ABOUT THE INFLUENCE OF STEPWISE P OXIDATION ON THE COORDINATION AND REDOX CHEMISTRY OF W-BISPHOSALKYNE COMPLEX LIGANDS

Kai Helmdach, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel

*not yet published* (intended for *Organometallics*)

Reproduced with permission from *Organometallics*, submitted for publication.  
Unpublished work copyright 2017 American Chemical Society.



# About the Influence of Stepwise P Oxidation on the Coordination and Redox Chemistry of W-bisphosalkyne Complex Ligands

Kai Helmdach, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel\*

Institut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

Supporting Information Placeholder

**ABSTRACT:** Applying common phosphine reactivity on tungsten bisphosalkyne complex  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\eta^2\text{-C}, \text{C}'\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)]$  (**2**) ( $\text{Tp}^*$  = hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borate) makes the symmetric, double *P*-oxidized alkyne complexes **2EE** (*E* = O, S) readily available. Their mono-oxidized analogues **2E** are accessible using the oxidized intermediates  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\eta^2\text{-C}, \text{C}'\text{-Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_2\text{H})]$  **1E** (*E* = O, S) in the course of stepwise template synthesis. The modulation of peripheric alkyne moiety has an impact on the electrochemical potential for metal based oxidation moving the  $\text{W}^{\text{II/III}}$  potential by +0.1 V on average per modulated phosphine. In contrast to similar electronic consequences for **2O** and **2S**, coordination chemistry of these complex ligands differ significantly: Comprehensive X-ray diffraction studies show that the corresponding  $\{\text{2E}\}\text{PdCl}_2$  (**3E**) complexes are either connected by a chelating bisphosalkyne (**3** and **3S**) or by the “free” phosphine function incorporating the W located iodide as a two-metal bridging ligand (**3O**). A similar binding mode was found for the three-nuclear gold complex  $[\{\text{2}\}_2\text{Au}][\text{PF}_6]$  (**5-PF<sub>6</sub>**). Furthermore, these findings explain the unexpected outcome in the reaction of  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]_2$  with **2**, which gives the double iodide abstraction product  $\{\text{2}\}\text{PdI}_2$  (**4**).

## INTRODUCTION

Electron rich  $\alpha$ -donor substituted alkynes  $\text{D-C}\equiv\text{C-D}$  with  $\text{D} = \text{N}, \text{P}, \text{O}$  or  $\text{S}$  are valuable, ditopic bridging ligands for polynuclear complexes showing a variety of bonding motifs linking 2 to 4 metals.<sup>1</sup> However, a large part of reported structures show compounds, in which the unsaturated backbone is merely used to get a linear spacer between two donating atoms.<sup>2,3,4</sup> But if, more interesting, all four potential donor atoms are considered for coordination, complexes with very short  $\text{M-M'}$  distances are observed. The resulting polynuclear systems present themselves as remarkably stable in several oxidation states and are, to a certain extent, electronically coupled depending on the individual donor atom combination. Unfortunately, these functional alkynes lack of broader applications, because of their challenging synthesis and elusive character.<sup>5</sup> Sophisticated protecting group chemistry and reversible coupling of carbonyl<sup>4,6</sup> or isocyanide<sup>7</sup> ligands were state-of-the-art techniques to avoid isolation of the free alkynes apart from bis(diphenyl)phosphino acetylen (*dppa*), which is even commercially available. Organometallic complexes of *dppa* and its derivatives remain rare due to the dominant phosphine lone pairs, see Chart 1 for an overview. Notable work by Powell and Went included several polynuclear complexes based on an organometallic W(*dppa*) complex utilized as a bifunctional linker.<sup>8</sup> In contrast, efforts to coordinate a second metal on early transition metal complex ligands developed by Rosenthal<sup>9</sup> or Rehder<sup>10</sup> failed in consequence of the reduced phosphine Lewis-basicity due to conjugation effects. The nature of Lewis-basicity of phosphines can not only be modified through a deliberate substituent and backbone choice but also through P-oxidation to its oxide or sulfide derivate resulting in a harder or softer donor. Especially the monoxides (BPMOs) are particular interesting as the presence of both, soft and hard, Lewis bases in one chelating ligand can stabilize metals in

high and low oxidation states.<sup>11</sup> As one donor is often hemilabile, it can act as a pendant arm generating reactive, coordinatively unsaturated species in catalytic processes.

**Chart 1. Bridging potential of  $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2$  and its PO derivatives for 1–3 metals in metalorganic complexes**

M <sub>No.</sub>	L	$\text{Ph}_2\text{P}\equiv\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}^{\oplus}\equiv\text{PPh}_2^{\ominus}$	$\text{Ph}_2\text{P}^{\oplus}\equiv\text{P}^{\ominus}(\text{O})\text{Ph}_2$
1			prev. unknown	prev. unknown
		$\text{M} = \text{Ti}^{\text{a}}, \text{Zr}^{\text{a}}, \text{Nb}^{\text{b}}, \text{W}^{\text{c}}$		
2				
		$\text{M} = \text{Cr}^{\text{d}}, \text{Mo}^{\text{d}}, \text{W}^{\text{d}}, \text{Ru}^{\text{e}}$		
3				unknown
		$\text{Co}, \text{Pd}$		

<sup>a</sup> Rosenthal<sup>9</sup>. <sup>b</sup> Rehder<sup>10</sup>. <sup>c</sup> Templeton<sup>12</sup>. <sup>d</sup> Powell and Went<sup>8</sup>. <sup>e</sup> Seidel<sup>13</sup>. For all  $\text{Co}^0$  Complexes see Hong<sup>14</sup>.

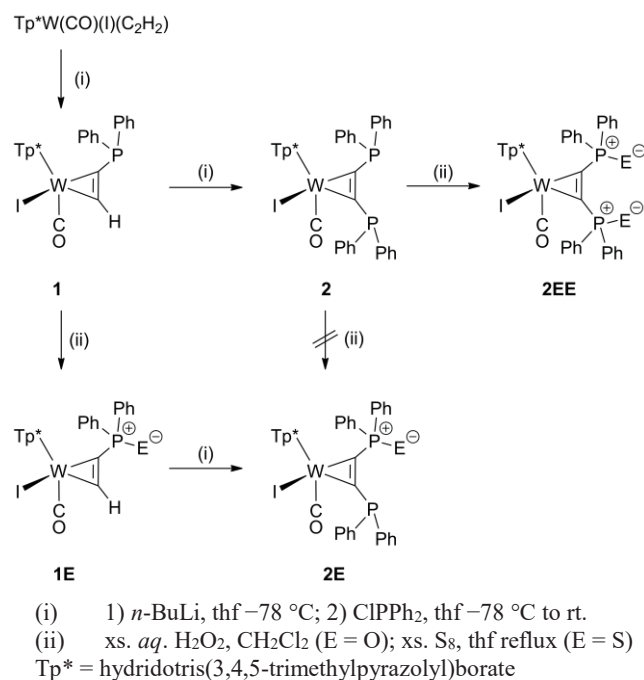
Although oxidized *dppa* derivatives are known for about sixty years from Hartmann,<sup>15</sup> the respective side on complexes are exclusively limited on dicobalt systems presented by Hong.<sup>14</sup> They could show that their BMPO reacts with Pd(II) to a three-nuclear complex with a  $\text{Co}\rightarrow\text{Pd}$  interaction leaving the  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  group out of coordination. Organometallic complexes of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}\equiv\text{CPh}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{S})\text{Ph}_2$  are completely unknown. In the course of our investigations of highly functional bisphosphine alkyne complex ligands and recent success of the synthesis of novel donor alkyne complexes<sup>16</sup>

including  $\text{I}^i\text{Pr}_2\text{PC}\equiv\text{C}^i\text{Pr}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}^i\text{Pr}_2$ , we herein present the stepwise template synthesis of PO and PS mono-oxidized bisphosphine complex ligands and discuss the consequences for electro and coordination chemistry.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis of P-oxidized *dppa* Complexes.** The synthesis of bisphosphine alkyne complex  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})$  **2** ( $\text{Tp}^*$  = hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borate) was described before including elucidation of its reactivity towards 1e-oxidation agents ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{FeCp-BF}_4$  and  $\text{NO-BF}_4$ ).<sup>16b</sup> Oxidation takes place at the metal center, while further reactivity of the resulting cation is observed at the peripheric phosphine functions. Classic phosphine oxidation reagents were not used in this previous study. However, air-stable complex **2** reacts with excess  $\text{H}_2\text{O}_2$  in a two-phase ( $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) solvent system within seconds to the double phosphine oxidized product **2OO** (Scheme 1). In contrast, reaction of **2** ( $\nu_{\text{CO}} = 1933 \text{ cm}^{-1}$ ) with elemental sulfur in thf requires reflux conditions for 48 h to give full conversion to the respective **2SS** product ( $\nu_{\text{CO}} = 1954 \text{ cm}^{-1}$ ).

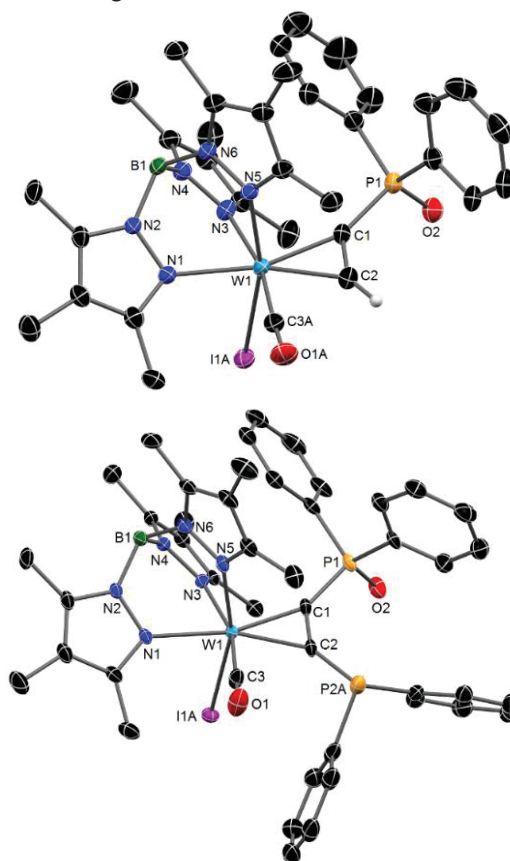
### Scheme 1. Stepwise Synthesis of **1(E)**, **2(E)** and **2(EE)**



IR monitoring of the latter reaction indicates a stepwise reaction sequence with mono-oxidized **2S** ( $\nu_{\text{CO}} = 1936 \text{ cm}^{-1}$ ) as a potential isolable intermediate. Repeating the reaction with exact 1 equivalent sulfur does not give a clear reaction, but a mixture of **2**, **2S** and **2SS** indicating that the second oxidation occurs much faster than the first. To isolate **2S** and **2O** we had to fall back on the stepwise implementation of the phosphine functions. One-sided diphenylphosphino substituted acetylene complex  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CH})$  **1** is easily converted to its P-oxidized analogues **1E** (E = O, S) using the same methods as for **2EE**. They are then deprotonated at low temperatures with *n*-butyllithium and subsequent treated with  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  as trapping electrophile under kinetic control. After work-up pure **2O** and **2S** are isolated in good yields (60 % and 74 %). These com-

pounds are far easier to oxidize than **2** through air and must, therefore, be handled under inert conditions.

**Characterization of P-oxidized *dppa* Complexes.** Molecular structures of **1O**, **1S**, **2O**, **2OO** and **2SS** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The top of Figure 1 shows the molecular structure of **1O** in the crystal of **1O**· $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (for a picture of the molecular structure of **1S** see Fig. S1). Both structures display only minor changes compared to the previously reported structure of **1**, which actually crystallizes isomorphous to **1O** in the orthorhombic space group  $Pca2_1$  with one molecule pentane per asymmetric unit. Despite the oxidation of phosphorus, the alkyne remains side on coordinated at a pseudo-octahedral tungsten center with the phosphine substituent at the alkyne resting in the  $\text{Tp}^*$  pyrazolyl pocket (*anti* in respect to  $\text{C}\equiv\text{O}$ ) and a  $\text{C}\equiv\text{C}$  axis parallel to the  $\text{W}-\text{C}\equiv\text{O}$  bonding axis. Interestingly,  $\text{W}-\text{C}_{\text{alkyne}}$  bond lengths indicate a more symmetrical  $\text{W}$ -alkyne bond for **1E** ( $\Delta(\text{W1C1}-\text{W1C2}) = 0.040 \text{ \AA}$  (**1**),  $0.021 \text{ \AA}$  (**1O**) and  $0.014 \text{ \AA}$  (**1S**)). The detected P-E bond lengths with  $1.485(3) \text{ \AA}$  for E = O and  $1.957(1)$  for E = S suit literature values for simple phosphine analogues.<sup>17</sup>



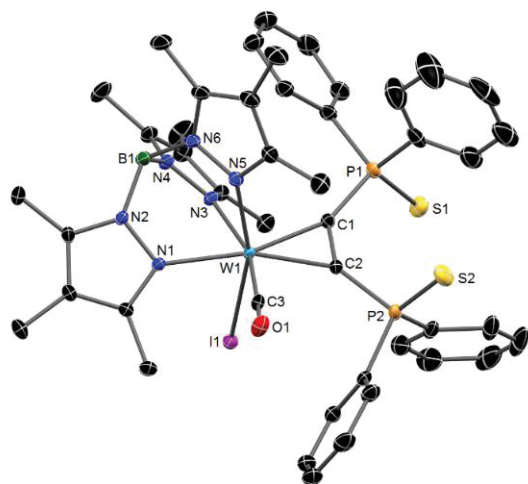
**Figure 1.** Molecular structures of **1O** in the crystal of **1O**· $\text{C}_5\text{H}_{12}$  and **2O** in the crystal of  $0.9 \text{ 2O} \cdot 0.1(2\text{BrO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$  with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms except for  $\text{H}_2$  (**1O**) and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ]: **1O**:  $\text{W1}-\text{H1A}$   $2.7910(3)$ ,  $\text{W1}-\text{N1}$   $2.218(4)$ ,  $\text{W1}-\text{N3}$   $2.229(3)$ ,  $\text{W1}-\text{N5}$   $2.183(3)$ ,  $\text{W1}-\text{C1}$   $2.055(4)$ ,  $\text{W1}-\text{C2}$   $2.034(5)$ ,  $\text{W1}-\text{C3A}$   $1.953(5)$ ,  $\text{C1}-\text{C2}$   $1.316(7)$ ,  $\text{C1}-\text{P1}$   $1.782(4)$ ,  $\text{P1}-\text{O2}$   $1.485(3)$ ,  $\text{P1}-\text{C1}-\text{C2}$   $131.8(3)$ ; **2O**:  $\text{W1}-\text{H1A}$   $2.8018(4)$ ,  $\text{W1}-\text{N1}$   $2.243(3)$ ,  $\text{W1}-\text{N3}$   $2.213(3)$ ,  $\text{W1}-\text{N5}$   $2.176(3)$ ,  $\text{W1}-\text{C1}$   $2.043(3)$ ,  $\text{W1}-\text{C2}$   $2.069(3)$ ,  $\text{W1}-\text{C3}$   $1.962(4)$ ,  $\text{C1}-\text{C2}$   $1.340(5)$ ,  $\text{C1}-\text{P1}$   $1.795(3)$ ,  $\text{C2}-\text{P2A}$   $1.804(3)$ ,  $\text{P1}-\text{O1}$   $1.486(2)$ ,  $\text{P1}-\text{C1}-\text{C2}$   $135.8(3)$ ,  $\text{C1}-\text{C2}-\text{P2A}$   $143.9(3)$ .



**Table 1. Selected  $^{31}\text{P}$  NMR, IR Spectroscopic Data and Redox Potentials for all Discussed Complexes**

	$^{31}\text{P}$ NMR <sup>a</sup> ( $\delta$ , ppm)		$(J_{\text{PP}}$ , Hz)	IR ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>		Cyclic Voltammetry ( $E_{1/2}$ , mV) <sup>c</sup>	
	P1	P2		B-H	WC=O	oxidative	reductive
<b>1</b> <sup>e</sup>	18.4			2558	1916	+75	
<b>1O</b>	20.3			2558	1930	+244	
<b>1S</b>	38.5			2558	1932	+257	
<b>2</b> <sup>e</sup>	18.1	20.0	10.4	2559	1930	-5	
<b>2O</b>	15.9	22.8		2560	1939	+132	
<b>2S</b>	39.3	21.5		2560	1938	+118	
<b>2OO</b>	14.8	20.9	10.4	2561	1958	+182	
<b>2SS</b>	39.3	35.1	10.4	2561	1955	+222	
{ <b>2</b> }PdCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	42.8	56.0	31.2	2564	1959	+476	-1360
{ <b>2O</b> }PdCl <sub>2</sub> ( <b>3O</b> )	18.9	69.0		2562	1947	+426	-1051 <sup>d</sup>
{ <b>2S</b> }PdCl <sub>2</sub> ( <b>3S</b> )	40.2	34.5	41.6	2565	1978	+515	-1307 <sup>d</sup>
{ <b>2</b> }PdI <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	34.6	53.6	36.4	2564	1958	not measured	not measured
{ <b>2</b> } <sub>2</sub> Au-PF <sub>6</sub> ( <b>5</b> -PF <sub>6</sub> )	15.5	57.5		2562	1920	+173, +350	

<sup>a</sup> in CDCl<sub>3</sub>,  $J_{\text{PP}}$  in Hz. <sup>b</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>c</sup> vs. Fc/Fc<sup>+</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 100 mV·s<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> irreversible signal (peak potential is given). <sup>e</sup> see reference<sup>16b</sup>.



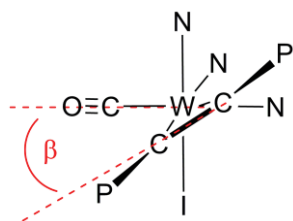
**Figure 2.** Molecular structure of **2SS** in the crystal of **2SS**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.7770(3), W1–N1 2.215(2), W1–N3 2.248(2), W1–N5 2.182(2), W1–C1 2.062(2), W1–C2 2.065(2), W1–C3 1.975(2), C1–C2 1.330(3), C1–P1 1.804(2), C2–P2 1.822(2), P1–S1 1.9424(8), P2–S2 1.9482(9), P1–C1–C2 135.5(2), C1–C2–P2 138.6(2).

Formal substitution of the remaining alkyne proton in **1O** with a PPh<sub>2</sub> group gives the structure of **2O**, which is shown at the bottom of Figure 1. Unfortunately, refinement of the measured crystal structure revealed the presence of ca. 10 % halogen substitute Tp\*W(CO)(Br)(Ph<sub>2</sub>P(O)C<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>). Nevertheless, further analysis by multicore NMR spectroscopy, IR spectroscopy and elemental analysis could preclude such a significant contamination in the bulk material (*vide supra*). Again, **2O** is also congruent with its parent compound **2** and the differences of any metric parameters are well in the error margin of the solid-state structures with notable exception of alkyne bend back angles being enlarged to 135.8(3) ° and

143.9(3) °. X-ray structures of double oxidized complexes **2OO** and **2SS** are shown in Figure S2 and Figure 2, respectively. The chalcogen atoms are arranged in a *trans* conformation minimizing steric repulsion just as reported for Ph<sub>2</sub>P(O)C≡CP(O)Ph<sub>2</sub>. Although metric parameters of **2EE** match roughly those discussed before, some differences can be worked out, most significant when comparing **2SS** to **2**. Lewis acidity of the bisphosphine alkyne backbone is well enhanced for **2SS** resulting in a shorter W–N<sub>trans</sub> bond length of 2.215(2) Å (*cf.* 2.245(2) Å in **2**). In addition, a longer W–C<sub>CO</sub> bond length of 1.975(2) Å (*cf.* 1.966(2) Å in **2**) is found reflecting the reduced electron density in the alkyne/C≡O shared d orbital.

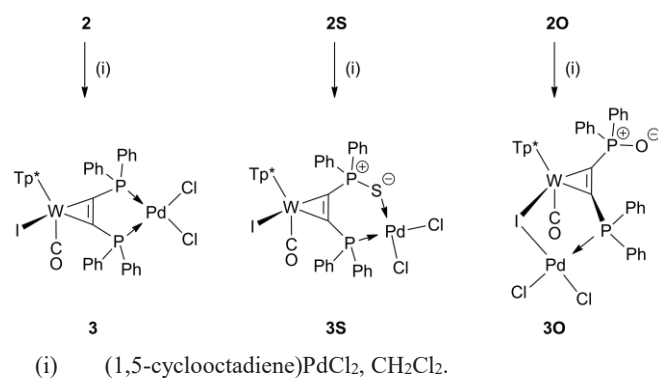
Comprehensive spectroscopic details for all discussed complexes are compiled in Table 1. Oxidation of P(III) to P(V) species should result in a high-field shift for the respective phosphine in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra.<sup>18</sup> This is most evident for the phosphine sulfides **1S**, **2S** and **2SS**, which all show distinctive shifts around +20 ppm upon oxidation due to negative hyperconjugation. Phosphine oxide analogues contrast this clear series with very small high-field shifts of just +1.9 ppm (**1O** vs. **1**), down-field shifts of average -1.5 ppm (**2OO** vs. **2O**) or even opposing shifts of +0.9 ppm and -3.3 ppm (**2O** vs. **2**). This unpredictable behavior is a result of a responding  $\pi$ -electronic system involving the W-alkyne backbone, which can accommodate variations at the P-ligand sphere in contrast to simple, chelating bisphosphines (*cf.*  $\delta(\text{dppbz}) = -14.3$ ;<sup>19</sup>  $\delta(\text{dppbzO}) = +31.2, -14.0$ ;<sup>20</sup>  $\delta(\text{dppbzOO}) = +31.4$  ppm<sup>21</sup>) and the free alkyne *dppa* with  $\delta = -31.1$  ppm<sup>22</sup> and *dppaOO* with  $\delta = +8.9$  ppm<sup>23</sup>). Interestingly,  $J_{\text{PP}}$  coupling, which is clearly visible for **2**, diminishes in the mono-oxidized alkyne complexes **2E** and reappears in the double oxides **2EE** with the same coupling constant of  $^3J_{\text{PP}} = 10.4$  Hz. IR spectroscopy reveals a remarkable influence of phosphine oxidation on the electron density at the metal center. Because alkyne and C=O ligands share the same d-orbitals as indicated by X-ray structure analysis (*vide supra*),  $\pi$ -back donation

ability of the metal depends heavily on the alkyne  $\pi$ -Lewis basicity.<sup>24</sup> Therefore, shifts of the  $\text{C}\equiv\text{O}$  vibration frequency to higher energies as observed from **1** to **1E** ( $\approx 15\text{ cm}^{-1}$ ) can be related to a somewhat higher  $\pi$ -Lewis acidity of the alkyne upon P-oxidation. This effect is doubled for the second oxidation step in the line of **2**  $\rightarrow$  **2E**  $\rightarrow$  **2EE** ( $\text{E} = \text{O}$ :  $+9\text{ cm}^{-1}$ ;  $+19\text{ cm}^{-1}$ ). However, only minor differences are detected between phosphine oxides and respective sulfides despite the divergence unveiled in the solid-state structures. Cyclic voltammograms for all discussed complexes display at least one reversible oxidation potential in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the range of 0 V to 0.5 V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) evidenced by additional experiments varying scan rates from 0.1 V/s to 0.5 V/s. Although we could show before that these oxidations are mainly metal centered, (primarily  $\text{W(II)}$  to  $\text{W(III)}$ ), the respective  $E_{1/2}$  values are significantly shifted to higher potentials upon peripheric phosphine oxidation in accordance with the conclusions gained by IR spectroscopy. *Dppa* complex **2** is oxidized at  $\approx 0$  V being practically congruent with ferrocene. Each P-oxidation step leads then to roughly  $+0.1$  V higher  $E_{1/2}$  values following the  $\text{C}\equiv\text{O}$  vibrational frequency shifts in IR. However, monophosphine alkyne complexes **1** and **1E** exhibit higher potentials than their bisphosphine congener **2** and **2E** even though the latter exhibit the higher  $\text{C}\equiv\text{O}$  frequencies. The contradiction is also apparent comparing **1O** to **2**, which both have very similar IR absorptions bands ( $\nu_{\text{CO}} = 1930\text{ cm}^{-1}$ ), but different oxidation potentials ( $+244\text{ mV}$  vs.  $-5\text{ mV}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. The overall non-linearity between IR spectroscopy and CV results can be explained by a less fitted alkyne position in **2-2EE**. Analysis of the torsion angles  $\beta$  (for a definition see Figure 3) derived from X-ray structural data indicate a favorable alkyne position for the less crowded derivative **1O** vs. **2** with  $8.7(3)^\circ$  vs.  $14.8(1)^\circ$ .



**Figure 3.** Definition of the torsion angle  $\beta$ . The alkyne would be aligned to the  $\text{W}-\text{C}\equiv\text{O}$  axis for  $\beta = 0^\circ$ , whereas an angle of  $\beta = 90^\circ$  would indicate a perfect alignment in respect to the  $\text{W}-\text{I}$  axis.

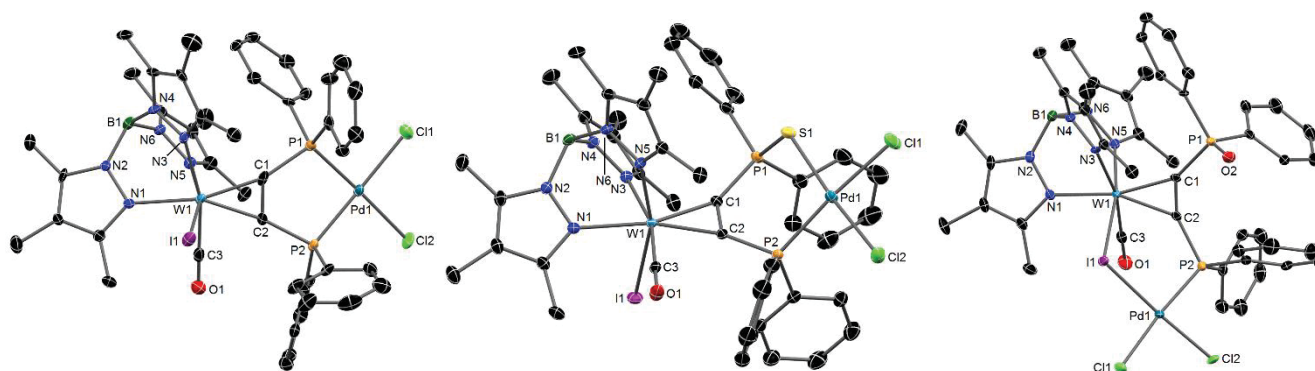
**Scheme 2. Synthesis of dinuclear complexes **3** and **3E**,  $\text{E} = \text{O}, \text{S}$**



**Synthesis and Characterization of Polynuclear Complexes.** Mixing of a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of  $\text{Pd(II)}$  precursor

$(\text{COD})\text{PdCl}_2$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$ ) with in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dissolved bisphosphine ligand **2** or **2S** leads to a smooth reaction releasing molecular COD, which is apparent by its characteristic odor (see Scheme 2). Progress can be monitored by distinctive shifts for the respective  $\text{C}\equiv\text{O}$  vibrational frequency in the IR spectra of  $\Delta_{3-2} = +29\text{ cm}^{-1}$  or  $\Delta_{3\text{S-2S}} = +40\text{ cm}^{-1}$  and downfield shifted phosphine signals in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra as reported in Table 1. Once reactions are completed, work-up consists of washing the crude product with diethyl ether and subsequent recrystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / diethyl ether yielding red crystals in very good yields. Apparently, crystallization is supported by a rather poor solubility in all tested solvents, which is also why we could not gain satisfactory  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for every single polynuclear complex.

Single-crystal X-ray diffraction analysis could identify different connectivity modes for the bridging alkynes. Representations of the solid-state structures and comprehensive metric parameters are reported in Figure 4 and Table 2. The carbon *side on*, donor chelate motif is evident for **3** and **3S** both exhibiting a bicyclic core fragment consisting of a metallacyclopentene and a five- (**3**) or six-membered (**3S**) ring comprised of the palladium atom in a square-planar geometry and the donor alkyne. Complex **3** is not only structural related to its  $\text{Pt(II)}$  analogue  $\{\text{2}\}\text{PtCl}_2$ ,<sup>16a</sup> but also isomorphous crystallizing in the same space group  $P2_1/n$  with three molecules of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Contracted  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}$  angles of  $118.7(4)^\circ$  and a shortened  $\text{P1}-\text{P2}$  distance of  $3.121(2)\text{ \AA}$  demonstrate, once again, the structural flexibility of *dppa* based bisphosphine complex ligand **2**. However, these angles are widened in **3S** to  $127.0(2)$  and  $127.8(2)^\circ$  taking account of a larger ring size, which is reflected in a larger bite angle of  $\text{S1}-\text{Pd1}-\text{P2}$   $100.28(3)^\circ$  (cf. **3**:  $\text{P1}-\text{Pd1}-\text{P2}$ :  $88.00(6)^\circ$ ) as well. In consequence of the electron withdrawal and alkyne conformation adjustment through  $\text{Pd}$ -coordination  $\text{C1}-\text{P1}$  bond length shortens to  $1.775(3)\text{ \AA}$ , whereas  $\text{P1}-\text{S1}$  is significantly longer with  $2.0084(10)\text{ \AA}$  than in their mono-nuclear derivatives. The inequality of donor atoms in **3S** results in different  $\text{Pd}-\text{Cl}$  bond lengths ( $\Delta = 0.025(2)\text{ \AA}$ ) due to their different *trans*-effect strengths. These changes were observed in other chelating *P*, *PS*- $\text{PdCl}_2$  complexes before.<sup>25</sup> Interestingly, the presented reaction involving **2O** turns green, whereas the other two adopt a deep red color indicating a divergent reaction pathway for **2O**. The difference for the  $\text{C}\equiv\text{O}$  band upon coordination is here rather small with  $\Delta_{3\text{O-2O}} = +8\text{ cm}^{-1}$  and, in contrast to **3** and **3S**, very unevenly high-field shifted signals at  $+69.0\text{ ppm}$  and  $+18.9\text{ ppm}$  can be abstracted from the  $^{31}\text{P}$  NMR. Furthermore, no  $J_{\text{PP}}$  coupling can be detected, although **3** and **3S** display a clear doublet pattern for each signal with coupling constants of  $31.2\text{ Hz}$  and  $41.6\text{ Hz}$ , respectively. Combining the given clues led us to withdraw the initial proposal of a  $\kappa^2\text{-P,PO}$  chelating binding motif, although this was found in several  $\text{BMPO}-\text{PdCl}_2$  complex structures bearing conventional bisphosphine backbones before.<sup>26</sup> Eventually, single-crystal X-ray diffraction analysis of **3O** revealed that  $\text{Pd(II)}$  is indeed coordinated by the remaining phosphine function of the alkyne, but is further stabilized by a bridging iodide leaving the alkynyl phosphine oxide unused. The rather unusual coordination motif requires several structural adjustments for both alkyne and iodide ligands to form a reasonable bite angle. Both  $\text{W1}-\text{C}_{\text{alkyne}}$  bond lengths are significantly longer ( $+0.046\text{ \AA}$  and  $+0.013\text{ \AA}$  vs. **2O**) with a slight tilt towards  $\text{P2}$ . Both bend back angles widen to  $138.0(3)^\circ$  and  $147.3(3)^\circ$ .



**Figure 4.** Molecular structures of **3** (left), **3S** (center) and **3O** (right) with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and up to three co-crystallized  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules have been omitted for clarity. Important bond lengths and angles are summarized in Table 2.

**Table 2.** Selected interatomic distances [Å] and angles [°] for **3**, **3S** and **3O**

	<b>3</b>	<b>3S</b>	<b>3O</b>		<b>3</b>	<b>3S</b>	<b>3O</b>
W1–I1	2.7735(5)	2.7893(6)	2.8465(7)	P1–Pd1	2.250(2)	–	–
W1–C1	2.035(6)	2.025(2)	2.089(3)	S1–Pd1	–	2.3183(9)	–
W1–C2	2.042(5)	2.064(2)	2.082(3)	I1–Pd1	–	–	2.6077(9)
W1–C3	1.963(7)	1.990(3)	1.982(3)	P2–Pd1	2.242(2)	2.256(1)	2.248(1)
W1–N1	2.228(5)	2.241(2)	2.185(3)	Pd1–Cl1	2.344(2)	2.347(1)	2.365(2)
W1–N3	2.238(5)	2.243(2)	2.220(3)	Pd1–Cl2	2.341(2)	2.322(1)	2.319(2)
W1–N5	2.172(5)	2.160(2)	2.157(3)				
C1–C2	1.331(8)	1.344(3)	1.318(4)	W1–Pd1	5.053(1)	5.323(1)	4.260(1)
C1–P1	1.814(6)	1.775(3)	1.819(3)				
C2–P2	1.821(5)	1.816(3)	1.816(3)	P1–C1–C2	118.7(4)	127.8(2)	138.0(3)
P1–S1	–	2.0084(10)	–	C1–C2–P2	118.7(4)	127.0(2)	147.3(3)
P1–O2	–	–	1.483(3)	X–Pd1–P2	X = P1, 88.00(6)	X = S1, 100.28(3)	X = I1, 94.48(2)

In addition, the alkyne leaves its optimal position for  $\pi$  interactions (aligned with the  $\text{W}-\text{C}\equiv\text{O}$  axis) and rotates out of plane as indicated by a torsion angle  $\beta$  of  $26.7(2)^\circ$ . Interestingly, the W1–I1 distance of  $2.8465(7)$  Å and Pd1–I1 distance of  $2.6077(9)$  Å are somewhat longer than the respective sum of covalence radii (*cf.*  $\sum r_{\text{kov}}(\text{W}-\text{I}) = 2.79$  Å,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Pd}-\text{I}) = 2.53$  Å). The difference of the two Pd–Cl bond lengths amounts to  $0.046(4)$  Å and is even higher than for **3S** taking account of the very different donor strengths in *trans* position.

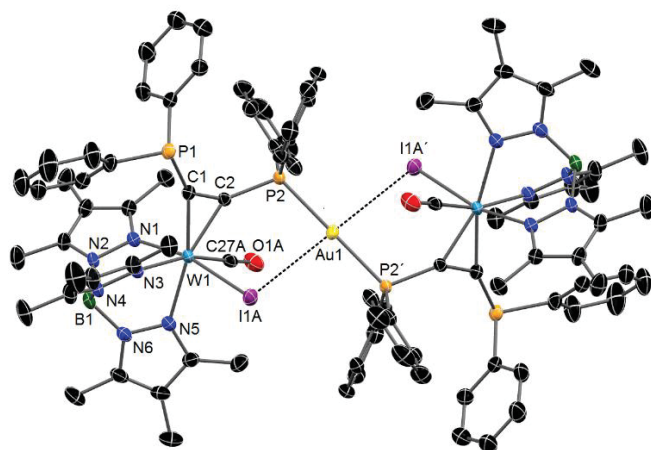
Iodophilicity of Pd(II) becomes also apparent in the reaction of two equivalents of **2** with  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aiming for a putative three-nuclear complex  $\{\text{2}\}_2\text{Pd}][\text{BF}_4]_2$ . Upon mixing, the reaction solution turns quickly dark brown and a red colored product is isolated in unusual poor yields (28 %) after chromatography. However, single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that we actually isolated  $\{\text{2}\}_2\text{PdI}_2$  **4**, which is the diiodide analogue to **3**. A picture of the molecular structure of **4** is depicted in Figure S3 and spectroscopic details are embedded in Table 1 and resemble the data collected for **3**. Obviously, the iodide ligands have been abstracted from two bisphosphine ligand molecules **2** by a Pd(II) species, which subsequently forms the 1:1 complex with another molecule of **2** in analogy to the reaction with  $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ . The fate of the tungsten complex **2**– $\text{I}^-$  remains unknown, but decomposition is likely as we could not isolate another CO bearing complex. Isolation of **4** as the main prod-

uct also explains the poor yields (per Pd(II) equivalent) in this reaction. This outcome contrasts other chelating ligands L $\cap$ L (e.g. *dppe*), which form homoleptic Pd complex of the general formula  $[\text{Pd}(\text{L}\cap\text{L})_2][\text{BF}_4]$ .<sup>27</sup>

A homoleptic three-nuclear complex with an Au(I) center **5**– $\text{PF}_6$  was isolated after the reaction of two equivalents **2** with  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SAuCl}$  and an excess of  $\text{KPF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as an orange solid, which is poorly soluble in all tested solvents. Surprisingly, IR spectroscopy shows that the CO band of **5**<sup>+</sup> is not shifted to higher energies as observed for all other coordination products, but is found at lower energies with an absorption maxima of  $1920\text{ cm}^{-1}$  ( $-10\text{ cm}^{-1}$  vs. **2**). Considering the overall positive charge of a homoleptic Au(I) product we would expect an even larger (+) shift compared to **3** or **4**. However,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy indicates the coordination of only one phosphine function by very different coordination shifts for the two phosphorus atoms, which resonate at 57.5 ppm and 15.5 ppm accompanied by a distinctive  $\text{PF}_6^-$  septet. Single-crystal X-ray diffraction analysis confirmed the formation of a three-nuclear, homoleptic Au(I) complex and revealed the coordination mode for the two bisphosphine alkyne complex ligands (see Figure 5). Compound **5**– $\text{PF}_6$  crystallizes in the space group *P*-1 with 4.25 molecules of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the asymmetric unit. The Au center sits on an inversion center, so that the second W complex-ligand is generated by symmetry. According to the structure only the phosphine group next to the  $\text{C}\equiv\text{O}$  ligand



binds to the Au(I) atom, which therefore shows the typical linear coordination mode with Au–P bond lengths of 2.3016(8) Å. Although the iodide atoms are not in a covalent bonding range, the Au1–I1 distance is near the sum of their van-der-waals radii with 3.662(1) Å (cf.  $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Au}-\text{I}) = 3.64$  Å) and form with the coordinating P atoms a distorted square planar ligand sphere around the Au center. Unfortunately, a positional iodide / carbonyl disorder makes an appropriate evaluation of possible weak interactions more difficult. In addition, the unusual coordination mode leads to out-of-plane rotation for the alkyne as indicated by a torsion angle  $\beta = 17.2(2)^\circ$  (cf. **30**).



**Figure 5.** Molecular structure of **5**<sup>+</sup> in the crystal of **5**·PF<sub>6</sub>·4.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1A 2.8095(3), W1–N1 2.165(3), W1–N3 2.230(3), W1–N5 2.228(3), W1–C1 2.066(3), W1–C2 2.043(3), W1–C27A 1.970(4), C1–C2 1.323(4), C1–P1 1.795(3), C2–P2 1.801(3), Au1–P2 2.3016(8), Au1–I1A 3.662(1), P1–C1–C2 137.2(3), C1–C2–P2 141.8(3).

All polynuclear complexes show at least one reversible electrochemical oxidation process as evident in their cyclic voltammograms. In comparison to their mono-nuclear analogues, **3(E)** are oxidized at much more positive potentials from  $E_{1/2} = +0.43$  V for **30** to  $+0.52$  V for **3S** and **3** lying in between at  $+0.48$  V. This order follows the observations in the IR spectra making a predominant tungsten based redox process, which we assumed for **2** before, likely. Therefore, coordination of the phosphine groups seems to have a direct influence on the redox-chemistry of the W(II) center. In addition, an irreversible to quasi-reversible signal is detected for negative potentials, which can be assigned to reduction of the Pd(II) metal. Interestingly, **30** is easier to reduce than its analogues ( $E_{\text{peak}} = -1.01$  V) distinguishing its specific  $\kappa^2$ -I, P coordination mode, which leads to an electron-rich Pd(II) center compared to **3** and **3S**. The latter are reduced at more negative potentials matching literature values for other (PNP)PdCl<sub>2</sub> complexes.<sup>28</sup> Gold complex **5**·PF<sub>6</sub> passes through two consecutive, reversible oxidation waves at half potentials of  $+0.17$  V and  $+0.35$  V due to the presence of two W(II) complex moieties. The two 1e-oxidation steps are well separated but close together ( $\Delta E_{1/2} = 0.18$  V) at moderate potentials, especially for a cationic complex, indicating separated W(II) electronics in respect to the Au(I) center but also to one another.

## CONCLUSION

In this contribution, we examined the influence of mono and double oxidation of bisphosphine alkyne complex ligands Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC≡CPh<sub>2</sub>) to phosphine oxides and respective sulfides on their coordination and electrochemistry. The stepwise introduction strategy of functional groups on an acetylene W(II) complex template proves itself a flexible and reliable method to alter the donor functions of  $\alpha$ -donor substituted alkynes without losing its 4e-donor capacity nor its side on coordination mode. Comprehensive analysis of the solid-state structures by single-crystal X-ray diffraction, which differ only in details from their unoxidized parent compounds, approve this presumption. However, IR spectroscopy and electrochemical analysis show a significant influence on the W(II) center. The C≡O bond vibration is shifted to higher energies and the reversible W(II/III) redox couple moves to more positive potentials, both indications of a notable increase in the alkynes Lewis acidity. All new bisphosphine complex ligands form smoothly redox active, polynuclear compounds with (COD)PdCl<sub>2</sub> featuring different coordination motifs. Whereas in Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(E)C≡CPh<sub>2</sub>) E = –, S both alkyne donor substituents are used for complexation, we find for E = O that Pd(II) favors the soft, but shared iodide ligand over a hard phosphine oxide-donor leading to an unusual  $\kappa^2$ -P,I coordination mode. A similar motif could be observed for the three-nuclear Au(I) complex [**5**·Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC≡CPh<sub>2</sub>)]Au[PF<sub>6</sub>]. The latter exhibits two reversible oxidation stages at moderate potentials suggesting two independent W(II) oxidations.

We intend to broaden the scope of donor alkyne bridged metals including possible catalytic active ones. The simple synthesis of bisphosphine alkyne with different functions and donor abilities will come in handy for the optimization of these putative catalytic systems. Furthermore, we want to enlighten the observed reversible redox stages in these polynuclear complexes by stoichiometric redox reactions followed by comprehensive analysis of the structure in the solid state and in solution along with its electronic structure.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Characterization of Compounds.** One- and two-dimensional NMR spectra were recorded at 300 K with Bruker Avance 250, 300 or 500 MHz spectrometers, respectively. In <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, the chemical shifts were internally referenced to the solvent residual peak and in <sup>31</sup>P NMR, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was used as external standard. IR spectroscopy was conducted on a Nicolet 380 FT-IR with a Smart Orbit ATR module. Elemental analyses were performed with a Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. Mass spectrometry by electrospray ionization (ESI) was obtained with an Agilent 6210 time-of-flight LC/MS. UV/vis data were collected on a PerkinElmer Lambda 19 spectrometer.

**X-ray Crystallography.** Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were selected in Fomblin YR-1800 perfluoropolyether oil (Alfa Aesar) at ambient temperature and mounted on a glass fiber. During the measurement, the samples were cooled to 123(2), 128(2) or 173(2) K. Diffraction data were collected on a Bruker D8 QUEST diffractometer and a Bruker Kappa Apex II diffractometer using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. Structure solutions were found by direct methods (SHELXS-97 or SHELXS-2013)<sup>29</sup> and were refined by full-matrix least-squares procedures on F<sup>2</sup> (SHELXL-2013). All non-hydrogen atoms were anisotropically refined unless stated otherwise. Hydrogen atoms were included at calculated positions with fixed thermal parameters unless stated otherwise. Details of the structure determinations and refinement details for **10**, **1S**, **20**, **200**, **2SS**, **3**, **30**, **3S**, **4** and **5**·PF<sub>6</sub> are summarized in Tables S1 and

S2 (see SI). Supplementary crystallographic data for this paper can be obtained free of charge by quoting CCDC XXX from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Cyclic Voltammetry.** CV experiments were performed using a Princeton Applied Research VersaSTAT 3. A three-electrode arrangement with a glassy carbon working electrode, a platinum wire counter electrode and a Ag/AgBF<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN reference electrode and 0.15 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as supporting electrolyte was employed. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) redox couple was used as internal standard.

**Materials and Methods.** All operations were carried out in an atmosphere of dry argon using Schlenk and glovebox techniques. Solvents were dried and saturated with argon by standard methods and freshly distilled prior to use. [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H)] (1),<sup>16b</sup> [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] (2)<sup>16b</sup> and (1,5-cyclooctadiene)PdCl<sub>2</sub><sup>30</sup> were prepared according to literature methods. All other chemicals (at least of reaction grade quality) were obtained from commercial sources and used as received. Analytical thin layer chromatography was performed on silica gel (Silica 60 F254). Column chromatography was performed using silica gel 60 (pore size 0.063–0.2 mm) purchased from Merck as the column stationary phase.

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(O)C<sub>2</sub>H) (10).** To a solution of 1 (1 g, 1.126 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) was added 30 % aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 ml). The mixture was stirred vigorously for 10 min before 10 ml H<sub>2</sub>O were added. The organic layer was separated, washed with H<sub>2</sub>O (3 x 15 ml) and dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed *in vacuo* giving 10 as a green solid. Single crystals of 10 suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution 10 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Yield 0.930 g (1.028 mmol, 91 %). Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>BiN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PW (904.23 g mol<sup>-1</sup>): C 44.03 (calcd. 43.83), H 4.50 (4.35), N 8.96 (9.29) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K): δ = 13.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.8 Hz, 1 H, CCH<sub>3</sub><sub>syn</sub>), 7.47–7.29 (m, 6 H, Ph-*H*), 7.15 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.90 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.69 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K): δ = 228.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, WCO), 215.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, WC<sub>syn</sub>), 204.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 88.3 Hz, WC<sub>anti</sub>), 154.6, 152.5, 147.2, 143.4, 141.9, 140.5 (CCH<sub>3</sub>), 135.9, 134.5 (C<sub>ipso</sub>), 131.4–127.3 (10 C, Ph), 113.5, 113.2, 112.8 (CCH<sub>3</sub>), 18.7, 16.8, 13.5, 11.2, 10.9, 10.7, 8.3, 8.2, 8.2 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K): δ = 20.3 ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2553 (w, BH), 1926 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2558 (w, BH), 1930 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2555 (w, BH), 1913 (vs, CO).

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)C<sub>2</sub>H) (1S).** A solution of 1 (0.410 g, 0.462 mmol) and previously dried, elemental sulfur (0.018 g, 0.561 mmol) in thf (40 ml) was heated for 20 h under reflux conditions. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo* and the crude product was recrystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-pentane. Single crystals of 1S suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by layering a concentrated solution of 1S in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with a tenfold excess of *n*-pentane. Yield 0.368 g (0.400 mmol, 87 %). Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>BiN<sub>6</sub>OPSW (920.30 g mol<sup>-1</sup>): C 42.82 (calcd. 43.07), H 4.28 (4.27), N 8.93 (9.13), S 3.50 (3.48) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, 300 K): δ = 13.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.4 Hz, 1 H, CCH<sub>3</sub><sub>syn</sub>), 7.51–7.24 (m, 6 H, Ph-*H*), 7.16–6.98 (m, 4 H, Ph-*H*), 2.70 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz, 300 K): δ = 228.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz, WCO), 216.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.9 Hz, WC<sub>syn</sub>), 203.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 60.9 Hz, WC<sub>anti</sub>), 154.4, 152.6, 147.4, 143.5, 141.9, 140.6 (CCH<sub>3</sub>), 136.7, 135.4 (C<sub>ipso</sub>), 132.2–127.1 (10 C, Ph), 113.6, 113.3, 113.0 (CCH<sub>3</sub>), 19.5, 16.9, 13.2, 11.2, 10.9, 10.7, 8.4, 8.2, 8.2 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 300 K): δ = 38.5 ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2554 (w, BH), 1927 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2558 (w, BH), 1932 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2554 (w, BH), 1911 (vs, CO).

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(O)C<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) (2O).** A green solution of 1O (0.104 g, 0.116 mmol) in 10 ml thf was cooled to -78 °C for 20 min, before adding *n*-butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane,

0.07 ml) in small drops. The resulting dark green solution was stirred for 30 min at -78 °C to complete the reaction. After adding ClPPh<sub>2</sub> (0.04 ml, 0.216 mmol) the solution turned brownish and was allowed to warm up. At room temperature, the volatiles were removed *in vacuo* leaving a dark green residue, which was chromatographed *fast* on silica. A dark yellow band was eluted with a mixture of thf and petroleum ether (1 : 1). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was further purified by recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-pentane under an argon atmosphere. Single Crystals suitable for XRD analysis could be obtained by layering a concentrated solution of 2O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with a tenfold excess of *n*-pentane. Yield 0.075 g (0.069 mmol, 60 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BiN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W·0.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1109.64 g mol<sup>-1</sup>): C 48.89 (calcd. 48.98), H 4.37 (4.41), N 7.58 (7.57) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K): δ = 8.10 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.48–7.18 (m, 10 H, Ph-*H*), 7.11 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.98 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.73 (m, 4 H, Ph-*H*), 2.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K): δ = 230.0 (vt, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, WCO), 221.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.8 Hz WC<sub>syn</sub>), 213.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 85.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, WC<sub>anti</sub>), 154.7, 152.6 (CCH<sub>3</sub>), 151.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 1.6 Hz, CCH<sub>3</sub>), 144.0, 141.6, 140.4 (CCH<sub>3</sub>), 138.2 (C<sub>ipso</sub>), 137.2, 136.9 (2 C, Ph), 135.5 (C<sub>ipso</sub>), 134.9, 134.6 (2 C, Ph), 134.1, 132.6 (C<sub>ipso</sub>), 130.6–126.9 (16 C, Ph), 113.9, 113.5, 113.2 (CCH<sub>3</sub>), 20.0, 17.4 (CCH<sub>3</sub>), 15.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.7 Hz, CCH<sub>3</sub>), 11.2, 11.1, 10.7, 8.5, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K): δ = 22.8 (s, *P*), 15.9 (s, *PO*) ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2555 (w, BH), 1939 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2560 (w, BH), 1939 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2555 (w, BH), 1934 (vs, CO).

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)C<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) (2S).** A green solution of 1S (0.295 g, 0.321 mmol) in 10 ml thf was cooled to -78 °C for 20 min, before adding *n*-butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 0.19 ml) in small drops. The resulting dark blue solution was stirred for 30 min at -78 °C to complete the reaction. After adding ClPPh<sub>2</sub> (0.11 ml, 0.593 mmol) the solution turned brownish and was allowed to warm up. At room temperature, the volatiles were removed *in vacuo* leaving a green residue, which was chromatographed on silica. A green band was eluted with toluene. The solvent was removed and the crude product was further purified by recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-pentane. Yield 0.260 g (0.235 mmol, 74 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BiN<sub>6</sub>OP<sub>2</sub>SW (1104.47 g mol<sup>-1</sup>): C 49.09 (calcd. 48.94), H 4.41 (4.38), N 7.56 (7.61), S 2.59 (2.90) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K): δ = 8.18 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.54–6.99 (m, 16 H, Ph-*H*), 6.90 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.61 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K): δ = 231.3 (vt, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.2 Hz, WCO), 221.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 60.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.3 Hz WC<sub>syn</sub>), 211.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 58.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz, WC<sub>anti</sub>), 154.1, 152.6 (CCH<sub>3</sub>), 151.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, CCH<sub>3</sub>), 144.2, 141.5, 140.5 (CCH<sub>3</sub>), 137.4, 137.1, 136.4, 136.1 (4 C, Ph), 135.3, 134.8, 134.1, 132.4 (C<sub>ipso</sub>), 131.3–127.0 (16 C, Ph), 114.0, 113.3, 113.2 (CCH<sub>3</sub>), 21.0, 17.6 (CCH<sub>3</sub>), 15.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14.6 Hz, CCH<sub>3</sub>), 11.2, 11.1 (superimposed), 10.8, 8.5, 8.3, 8.2 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K): δ = 39.3 (s, *PS*), 21.5 (s, *P*) ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2556 (w, BH), 1936 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2560 (w, BH), 1938 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2555 (w, BH), 1933 (vs, CO).

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(O)C<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>) (2OO).** To a green solution of 2 (0.100 g, 0.093 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added 30 % aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 ml). The mixture was stirred vigorously for 5 min before 10 ml H<sub>2</sub>O were added. The red organic layer was separated, washed with H<sub>2</sub>O (3 x 10 ml) and dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed *in vacuo* before further purification by column chromatography on silica using a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH and petroleum ether (1 : 1 : 1) yielded 2OO as a red solid. Single crystals of 2OO suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution 2OO in CDCl<sub>3</sub>. Yield 0.051 g (0.046 mmol, 50 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BiN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W·CDCl<sub>3</sub> (1224.79 g mol<sup>-1</sup>): C 45.09 (calcd. 45.11), H 4.14 (4.11), N 6.86 (6.86) %. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 300 K):



$\delta$  = 8.05 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.57–7.47 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.40 (m, 1 H, Ph-*H*), 7.30–7.18 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.03 (m, 4 H, Ph-*H*), 6.76 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.63 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.60 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 63 MHz, 300 K):  $\delta$  = (no clear signals were detected for WCO, WC<sub>syn</sub> and WC<sub>anti</sub> due to poor solubility in all NMR solvents and their *J*<sub>CP</sub> coupling pattern), 155.3, 153.1, 151.3, 146.2, 142.7, 141.6 (CCH<sub>3</sub>), 137.3, 135.6, 135.4, 134.8 (*C*<sub>ipso</sub>), 133.2–127.1 (20 C, Ph), 114.7, 114.3, 114.0 (CCH<sub>3</sub>), 20.4, 17.6, 16.5, 11.5, 11.5 (superimposed), 11.0, 8.9, 8.7, 8.4 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 20.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10.4 Hz, PO), 14.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10.4 Hz, PO) ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2556 (w, BH), 1955 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2561 (w, BH), 1958 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2561 (w, BH), 1944 (vs, CO).

**Synthesis of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)C<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>) (2SS).** A solution of **2** (0.365 g, 0.340 mmol) and previously dried, elemental sulfur (0.109 g, 3.400 mmol) in thf (30 ml) was heated for 48 h under reflux conditions. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo*. Purification by column chromatography on silica using a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / petroleum ether and thf (5 : 5 : 1) yielded **2SS** as a red solid. Single crystals of **2S,S** suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by layering a concentrated solution of **2SS** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with a tenfold excess of *n*-pentane. Yield 0.320 g (0.281 mmol, 83 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BI<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1104.47 g mol<sup>-1</sup>): C 43.43 (calcd. 43.21), H 4.01 (4.01), N 6.47 (6.43), S 4.73 (4.91) %. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.59 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.84 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.61–7.55 (m, 3 H, Ph-*H*), 7.50 (m, 1 H, Ph-*H*), 7.40–7.33 (m, 3 H, Ph-*H*), 7.25–7.17 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.09 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.02 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.68 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, superimposed, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, superimposed, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz, 300 K):  $\delta$  = (no clear signals were detected for WCO, WC<sub>syn</sub> and WC<sub>anti</sub> due to poor solubility in all NMR solvents and their *J*<sub>CP</sub> coupling pattern), 155.0, 153.2, 152.6, 146.5, 142.8, 141.9 (CCH<sub>3</sub>), 135.7, 135.2 (*C*<sub>ipso</sub>), 134.9, 134.7 (2 C, Ph), 134.5, 134.1 (*C*<sub>ipso</sub>), 133.2–127.5 (18 C, Ph), 115.0, 114.3, 114.3 (CCH<sub>3</sub>), 22.0, 18.1, 17.6, 11.7, 11.5, 11.2, 8.9, 8.6, 8.5 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 39.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10.4 Hz, PS), 35.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10.4 Hz, PS) ppm. IR (thf, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2557 (w, BH), 1954 (vs, CO); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2561 (w, BH), 1955 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2567 (w, BH), 1941 (vs, CO).

**General procedure for the synthesis of {Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(E)C<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)}Pd(Cl)<sub>2</sub> (**3**, **3S**, **3O**).** To a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (10 ml) of bisphosalkyne complex ligand (**2**: 0.100 g, 0.093 mmol; **2O**: 0.060 g, 0.055 mmol; **2S**: 0.090 g, 0.081 mmol) was added a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) solution of (1,5-cyclooctadiene)PtCl<sub>2</sub> (1 equivalent). After stirring for 1 h, volatiles were removed *in vacuo*. The crude product was washed with 2x 5 ml Et<sub>2</sub>O before it was recrystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Et<sub>2</sub>O. Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis could be obtained by layering a concentrated solution of the product in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with excess Et<sub>2</sub>O.

**3:** Yield 0.086 g (0.069 mmol, 74 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BCl<sub>2</sub>IN<sub>6</sub>OP<sub>2</sub>PdW (1249.73 g mol<sup>-1</sup>): C 43.09 (calcd. 43.25), H 3.83 (3.87), N 6.67 (6.72) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.30–8.18 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.68–7.22 (m, 12 H, Ph-*H*), 7.14 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.98 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.59 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K):  $\delta$  = (no clear signals were detected for WCO, WC<sub>syn</sub> and WC<sub>anti</sub> due to poor solubility in all NMR solvents and their *J*<sub>CP</sub> coupling pattern), 154.1, 153.1, 147.5, 143.7, 142.5, 141.4 (CCH<sub>3</sub>), 137.2–130.9 (12 C, Ph), 130.1 (*C*<sub>ipso</sub>), 129.3, 129.2, 128.8 (3 C, Ph), 128.7 (*C*<sub>ipso</sub>), 128.6–127.7 (5 C, Ph), 124.9, 121.8 (*C*<sub>ipso</sub>), 114.6, 113.8, 112.6 (CCH<sub>3</sub>), 18.0, 17.7, 17.3, 11.3, 10.9, 10.8, 8.4, 8.3, 8.2 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 56.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 31.2 Hz), 42.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 31.2 Hz) ppm. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2564 (w, BH), 1959 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2564 (w, BH), 1946 (s, CO).

**3O:** Yield 0.033 g (0.026 mmol, 48 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BCl<sub>2</sub>IN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PdW (1265.73 g mol<sup>-1</sup>): C 42.39 (calcd. 42.70), H 3.73 (3.82), N 6.68 (6.64) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.87–7.74 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.67–7.58 (m, 3 H, Ph-*H*), 7.45 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.34 (m, 1 H, Ph-*H*), 7.26 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.17 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.05 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.78–6.69 (m, 4 H, Ph-*H*), 2.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K):  $\delta$  = (no clear signals were detected for WCO, WC<sub>syn</sub> and WC<sub>anti</sub> due to poor solubility in all NMR solvents and their *J*<sub>CP</sub> pattern), 155.1, 152.9, 150.9, 146.5, 144.9, 142.3 (CCH<sub>3</sub>), 137.7, 137.5, 134.2, 134.1 (4 C, Ph), 133.0, 132.6 (*C*<sub>ipso</sub>), 132.4–130.4 (6 C, Ph), 130.4 (*C*<sub>ipso</sub>), 130.3–127.5 (10 C, Ph), 123.0 (*C*<sub>ipso</sub>), 114.7, 113.7, 113.5 (CCH<sub>3</sub>), 17.4, 17.2, 16.1, 11.5, 10.8, 10.4, 8.3, 8.2, 8.1 (CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 69.0 (s, PPd), 18.9 (s, PO) ppm. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2562 (w, BH), 1947 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2567 (w, BH), 1932 (s, CO).

**3S:** Yield 0.088 g (0.069 mmol, 85 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BCl<sub>2</sub>IN<sub>6</sub>OP<sub>2</sub>PdSW·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1366.73 g mol<sup>-1</sup>): C 40.23 (calcd. 40.42), H 3.69 (3.69), N 6.12 (6.15), S 2.04 (2.35) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.25–8.14 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.53–7.40 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.34–7.21 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.10 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.00 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.27 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K):  $\delta$  = (no clear signals were detected for WCO, WC<sub>syn</sub> and WC<sub>anti</sub> due to poor solubility in all NMR solvents and their *J*<sub>CP</sub> coupling pattern), 153.2, 152.7, 151.0, 145.2, 142.3, 140.9 (CCH<sub>3</sub>), 137.4–127.6 (20 C, Ph), 127.5–124.9 (4 C, *C*<sub>ipso</sub>), 114.1, 113.8, 113.5 (CCH<sub>3</sub>), 19.6 (CCH<sub>3</sub>), 18.7 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, CCH<sub>3</sub>), 17.7, 11.3, 11.2, 10.6, 8.7, 8.2 (CCH<sub>3</sub>), 8.2 (superimposed, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 40.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 41.6 Hz, PS), 34.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 41.6 Hz, P) ppm. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2565 (w, BH), 1978 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2555 (w, BH), 1971 (s, CO).

**Synthesis of {Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)}Pd(I)<sub>2</sub> (**4**).** A thf solution (10 ml) of **2** (0.100 g, 0.093 mmol) was added to solid [Pd(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (0.021 g, 0.047 mmol). After stirring for 6 h, volatiles were removed *in vacuo*. Column chromatography on silica with a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / petroleum ether (1 : 1) yielded a green band of unreacted **3** (0.023 g, 0.021 mmol) before elution with 100 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yielded an orange band of **4**. Subsequent removal of the solvents gave **4** as a red solid. Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis could be obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Yield 0.018 g (0.013 mmol, 28 %). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>BI<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PdW·C<sub>3</sub>H<sub>12</sub> (1504.78 g mol<sup>-1</sup>): C 40.13 (calcd. 39.91), H 4.16 (4.02), N 5.32 (5.58) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.27–8.20 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.67–7.13 (m, 14 H, Ph-*H*), 6.95 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.59 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K):  $\delta$  = 53.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 36.4 Hz), 34.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 36.4 Hz) ppm. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2564 (w, BH), 1958 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2561 (w, BH), 1949 (s, CO).

**Synthesis of [{Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>Au][PF<sub>6</sub>] (**5-PF<sub>6</sub>**).** To a solution of Au(Cl){S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} (0.014 g, 0.046 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added solid **2** (0.100 g, 0.093 mmol). The solution turned red for a moment before changing to green and *in situ* IR spectroscopy showed a significant broadening of the CO stretching frequency with a peak shift to 1935 cm<sup>-1</sup>. After 90 min of stirring, an excess of KPF<sub>6</sub> (0.075 g, 0.410 mmol) was added giving a brown suspension, which was stirred for further 90 min. Filtration through a G4 glass frit and subsequent removing of all volatiles *in vacuo* led to a brown residue, which was washed with toluene (3x 5 ml). Recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Et<sub>2</sub>O yielded **5-PF<sub>6</sub>** as orange crystals. Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis could be obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **5-PF<sub>6</sub>** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Yield 0.063 g (0.025 mmol, 55 %). Anal. Calcd for

C<sub>90</sub>H<sub>96</sub>AuB<sub>2</sub>F<sub>6</sub>I<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P<sub>5</sub>W<sub>0.5</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2529.21 g mol<sup>-1</sup>): C 42.71 (calcd. 42.98), H 3.68 (3.87), N 6.72 (6.65) %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K): δ = 7.77–7.04 (m, 28 H, Ph-*H*), 6.86 (m, 4 H, Ph-*H*), 6.51 (m, 4 H, Ph-*H*), 6.34 (m, 4 H, Ph-*H*), 2.70 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, superimposed, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.18 (s, partially superimposed, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, 300 K): δ = 57.5 (s, *P*<sub>syn</sub>), 15.5 (s, *P*<sub>anti</sub>), -144.4 (sep, <sup>1</sup>*J*<sub>PF</sub> = 712.4 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2562 (w, BH), 1920 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 2563 (w, BH), 1913 (s, CO). MS (ESI-TOF, MeOH): *m/z* calcd for C<sub>90</sub>H<sub>96</sub>AuB<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>W<sub>2</sub><sup>+</sup>: 2341.372 found: 2341.371 [M<sup>+</sup>], 1269.175 [M<sup>+</sup>-2].

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Further details and figures on crystallography, and cyclic voltammetry. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: wolfram.seidel@uni-rostock.de.

### Notes

The authors declare no competing financial interests.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Alexander Hinz for his help on single-crystal X-ray diffraction analysis.

## REFERENCES

- (1) (a) Seidel, W. W.; Schaffrath, M.; Pape, T. *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000. (b) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Radius, U.; Schaffrath, M.; Pape, T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629. (c) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Hughes, S. R.; Hupka, F.; Villinger, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12617–12620. (d) Rüger, J.; Timmermann, C.; Villinger, A.; Hinz, A.; Hollmann, D.; Seidel, W. W. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 11191–11195.
- (2) (a) Carty, A. J.; Efraty, A.; Ng, T. W.; Birchall, T. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1263–1268. (b) Orama, O. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 273–279. (c) Louattani, E.; Suades, J.; Urriaga, K.; Arriortua, M. I.; Solans, X. *Organometallics* **1996**, *15*, 468–471. (d) Moldes, I.; La Encarnación, E. de; Ros, J.; Alvarez-Larena, Á.; Piniella, J. F. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 165–174.
- (3) Weymies, W.; Sloatweg, J. C.; Lammertsma, K. Phosphine Acetylenic Macrocycles and Cages: Synthesis and Reactivity. In *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*; Peruzzini, M., Gonsalvi, L., Eds.; Catalysis by Metal Complexes; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2011; pp 21–55.
- (4) (a) Frey, A. S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Day, I. J.; Green, J. C.; Aitken, G. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816–13817. (b) Mansell, S. M.; Kaltsoyannis, N.; Arnold, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051. (c) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79.
- (5) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Schaffrath, M.; Pape, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3526–3532.
- (6) (a) Bianconi, P. A.; Williams, I. D.; Engeler, M. P.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 311–313. (b) Vrtis, R. N.; Rao, C. P.; Bott, S. G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564–7566. (c) Buss, J. A.; Agapie, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16466–16477.
- (7) (a) Lam, C. T.; Corfield, P. W. R.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 617–618. (b) Dewan, J. C.; Giandomenico, C. M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4069–4074. (c) Lentz, D.; Brüdgam, I.; Hartl, H. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 511–512. (d) Filippou, A. C. *Polyhedron* **1990**, *9*, 727–738. (e) Filippou, A. C.; Grünleitner, W.; Völkl, C.; Kiprof, P. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188–1191. (f) Filippou, A. C.; Völkl, C.; Grünleitner, W.; Kiprof, P. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 201–223. (g) Wang, Y.; Da Silva, Joao J. R. Frausto; Pombeiro, A. J. L.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A.; Henderson, R. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1183–1191. (h) Filippou, A. C.; Lungwitz, B.; Kociok-Köhn, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1905–1910.
- (8) (a) Nickel, T. M.; Yau, S. Y. W.; Went, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 775–776. (b) Powell, A. K.; Went, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 439–445.
- (9) Haehnel, M.; Hansen, S.; Schubert, K.; Arndt, P.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17556–17565.
- (10) Rodewald, D.; Schulzke, C.; Rehder, D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 29–35.
- (11) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- (12) Ward, B. C.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1532–1538.
- (13) Helmdach, K.; Dachtler, W.; Villinger, A.; Ludwig, S.; Seidel, W. W. *manuscript in preparation*.
- (14) (a) Hong, F.-E.; Chang, Y.-C.; Chang, R.-E.; Chen, S.-C.; Ko, B.-T. *Organometallics* **2002**, *21*, 961–967. (b) Hong, F.-E.; Chang, C.-P.; Chang, Y.-C. *Dalton Trans.* **2003**, 3892–3897. (c) Hong, F.-E.; Chang, Y.-C.; Chang, C.-P.; Huang, Y.-L. *Dalton Trans.* **2004**, 157–165.
- (15) Hartmann, H.; Beermann, C.; Czempik, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *287*, 261–272.
- (16) (a) Helmdach, K.; Doerk, S.; Villinger, A.; Seidel, W. W. *manuscript submitted 2017*. (b) Helmdach, K.; Ludwig, S.; Villinger, A.; Hollmann, D.; Kösters, J.; Seidel, W. W. *manuscript submitted 2017*.
- (17) (a) Coddling, P. W.; Kerr, K. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3785–3787. (b) Brock, C. P.; Schweizer, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6964–6970.
- (18) Kühl, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist*; Springer: Berlin, 2008.
- (19) Bowmaker, G. A.; Herr, R.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579.
- (20) Farrer, N. J.; McDonald, R.; Piga, T.; McIndoe, J. S. *Polyhedron* **2010**, *29*, 254–261.
- (21) Stankevič, M.; Włodarczyk, A. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 73–81.
- (22) Persich, P.; Lloveria, J.; Lhermet, R.; Haro, T. de; Stade, R.; Kondoh, A.; Fürstner, A. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13047–13058.
- (23) Kyba, E. P.; Rines, S. P.; Owens, P. W.; Chou, S.-S. P. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1875–1878.
- (24) (a) Wells, M. B.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 1857–1864. (b) Frohnapfel, D. S.; Reinartz, S.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1998**, *17*, 3759–3769. (c) Adams, C. J.; Bartlett, I. M.; Carlton, S.; Connelly, N. G.; Harding, D. J.; Hayward, O. D.; Orpen, A. G.; Patron, E.; Ray, C. D.; Rieger, P. H. *Dalton Trans.* **2007**, 62–72.
- (25) Saikia, K.; Deb, B.; Borah, B. J.; Sarmah, P. P.; Dutta, D. K. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4293–4297.
- (26) (a) Brassat, I.; Englert, U.; Keim, W.; Keitel, D. P.; Killat, S.; Suranna, G.-P.; Wang, R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 150–162. (b) Marshall, W. J.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2003**, *22*, 555–562.
- (27) Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 417–427.
- (28) (a) McCulloch, B.; Ward, D. L.; Woollins, J. D.; Brubaker, C. H. *Organometallics* **1985**, *4*, 1425–1432. (b) Abukari, M. A.; Suzuki, T.; Kita, M. *Polyhedron* **2013**, *32*, 364–369.
- (29) (a) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122. (b) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- (30) Wiedermann, J.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 67–72.





Electronic Supplementary Information (ESI)

**About the Influence of Stepwise P Oxidation on the  
Coordination and Redox Chemistry of W-bisphosalkyne  
Complex Ligands**

Kai Helmdach, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel\*

Institut für Chemie, Universität Rostock,  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

**1. Content**

2.	Crystallographic Details.....	2
3.	Crystal Structure of 1S.....	4
4.	Crystal Structure of 200 .....	5
5.	Crystal Structure of 4 .....	6
6.	Cyclic Voltammograms.....	7

## 2. Crystallographic Details

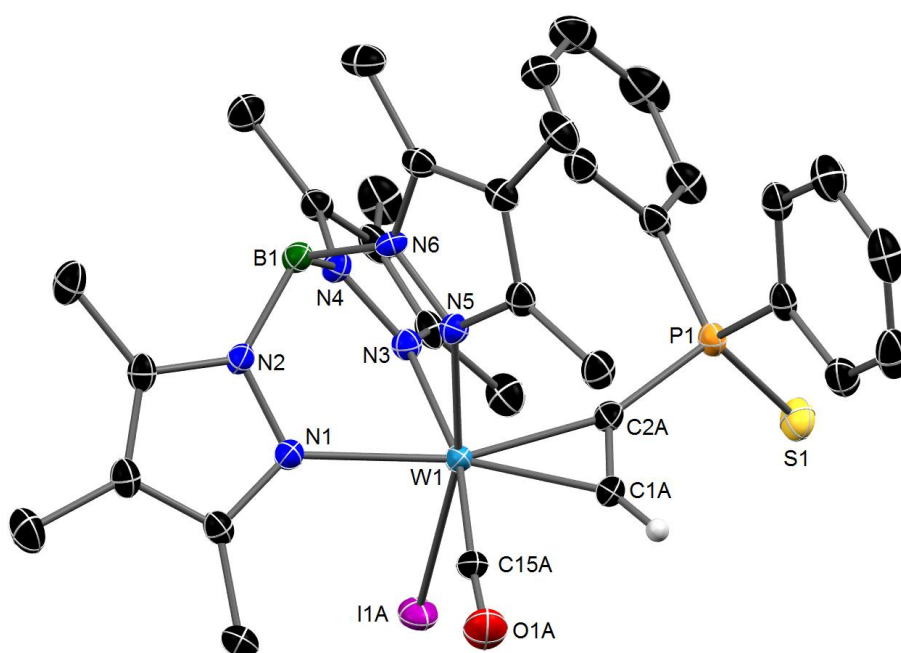
**Table S1.** Crystallographic details for **10**, **1S**, **20**, **200** and **2SS**.

	<b>10</b>	<b>1S</b>	<b>20</b>	<b>200</b>	<b>2SS</b>
empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> BiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> BiN <sub>6</sub> OPSW ·1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.9[C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W]· 0.1[C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BBrN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BiN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> W·CHCl <sub>3</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BiN <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	976.38	1047.68	1091.61	1223.76	1221.44
colour, habit	green, block	green, block	green, plate	orange, block	red, block
crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	17.3399(9)	9.7681(6)	10.9974(6)	11.0779(3)	12.9921(16)
<i>b</i> / Å	10.3826(6)	13.5347(9)	18.5870(11)	11.7986(3)	18.476(2)
<i>c</i> / Å	21.7550(12)	15.6453(9)	21.9383(13)	19.9114(5)	21.765(3)
<i>α</i> / °	90	99.294(3)	90	88.563(1)	90
<i>β</i> / °	90	91.660(3)	98.135(2)	81.797(1)	96.020(7)
<i>γ</i> / °	90	105.648(3)	90	70.936(1)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3916.6(4)	1959.9(2)	4439.3(4)	2433.95(11)	5195.8(11)
<i>Z</i>	4	2	4	2	4
<i>ρ</i> <sub>calcd.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.656	1.775	1.633	1.670	1.561
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3.819	4.070	3.453	3.284	3.101
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	63826	65084	182355	78855	147369
unique refl.	14011	14191	14760	17534	18777
refl. <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	12168	11988	11850	15092	16996
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0494	0.0506	0.0786	0.0324	0.0411
parameters/restraints	418/5	489/3	576/36	593/24	595/61
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0264	0.0344	0.0394	0.0382	0.0254
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0595	0.0667	0.0745	0.0880	0.0632
GooF	0.912	1.044	1.027	1.046	1.018
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.981/−1.107	3.437/−1.880	1.427/−1.944	2.223/−3.238	2.283/−1.547
CCDC					

**Table S2.** Crystallographic details for **3**, **3O**, **3S**, **4** and **5-PF<sub>6</sub>**.

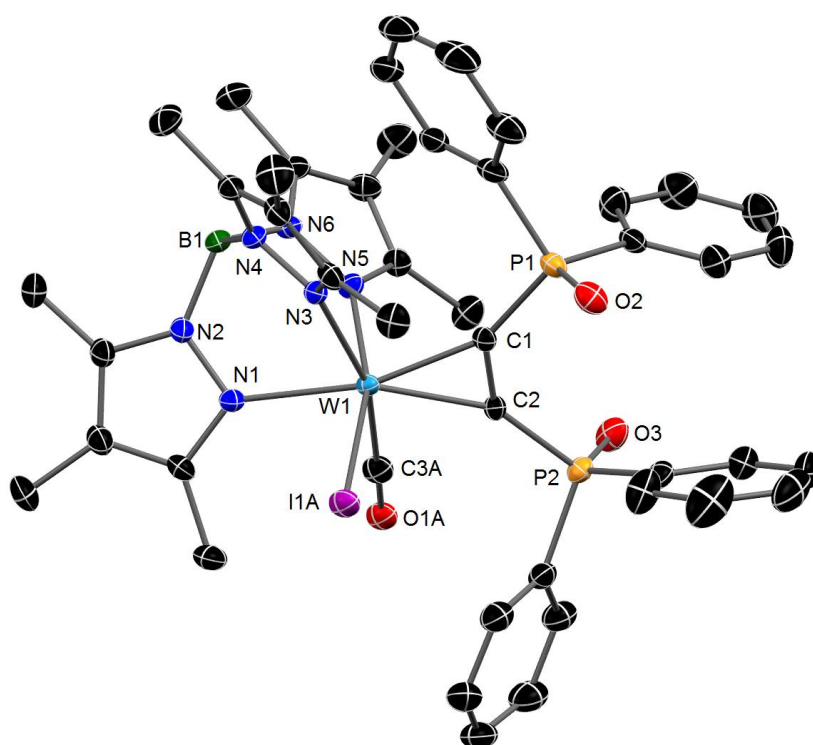
	<b>3</b>	<b>3O</b>	<b>3S</b>	<b>4</b>	<b>5-PF<sub>6</sub></b>
empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BCl <sub>2</sub> IN <sub>6</sub> O P <sub>2</sub> PdW·3 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BCl <sub>2</sub> IN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PdW· 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BCl <sub>2</sub> IN <sub>6</sub> O P <sub>2</sub> PdSW·3 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> BI <sub>3</sub> N <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> PdW· 1.69 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>96</sub> AuB <sub>2</sub> F <sub>6</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>5</sub> W <sub>2</sub> · 4.25 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	1504.47	1435.54	1536.53	1575.59	2847.29
colour, habit	red, block	green, plate	purple, plate	red, block	brown, plate
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	15.4833(7)	13.720(5)	18.351(5)	33.3306(10)	10.1419(4)
<i>b</i> / Å	16.6409(7)	19.126(6)	16.067(14)	18.8592(6)	14.2748(5)
<i>c</i> / Å	21.7609(9)	20.619(7)	19.509(5)	19.0257(6)	19.4576(7)
$\alpha$ / °	90	90	90	90	80.163(2)
$\beta$ / °	91.775(3)	102.678(15)	92.406(12)	112.875(1)	83.571(2)
$\gamma$ / °	90	90	90	90	77.328(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5604.1(4)	5279(3)	5747(3)	11018.8(6)	2699.8(2)
<i>Z</i>	4	4	4	8	1
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.783	1.806	1.776	1.900	1.751
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.403	3.511	3.355	4.355	4.398
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	128(2)	123(2)	123(2)	173(2)
collected refl.	77468	194189	277848	71200	19960
unique refl.	16283	19874	19126	14641	19960
refl. <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8894	15927	14952	9183	15608
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0318	0.0797	0.0756	0.0890	0.0497
parameters/restraints	651/21	649/6	654/6	583/16	702/138
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0558	0.0405	0.0310	0.0471	0.0354
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0990	0.0755	0.0627	0.1077	0.0817
GooF	1.001	1.084	1.040	1.016	1.032
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.266/−2.360	2.727/−2.145	0.980/−1.490	1.604/−1.715	1.236/−0.938
CCDC					

### 3. Crystal Structure of 1S



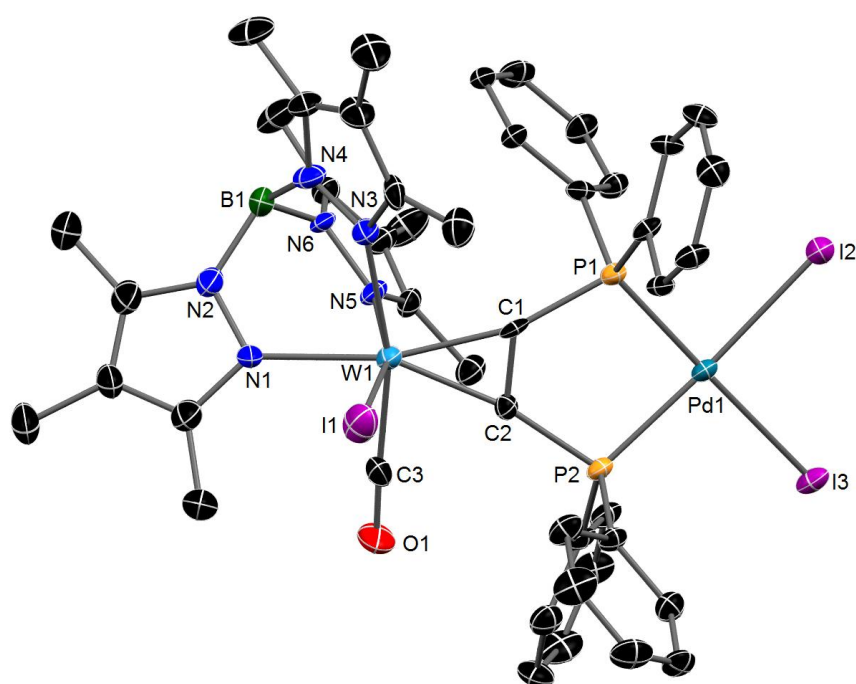
**Figure S1.** Molecular structure of **1S** in the crystal of **1S**·1.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. Major occupation is shown for the disordered alkyne-CO-I ligand set. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1A 2.7605(3), W1–N1 2.232(2), W1–N3 2.237(2), W1–N5 2.175(2), W1–C1A 2.031(3), W1–C2A 2.045(3), W1–C15A 1.959(4), C1A–C2A 1.312(5), C2A–P1 1.789(3), P1–S1 1.9573(10), P1–C2A–C1A 135.5(2).

#### 4. Crystal Structure of 200



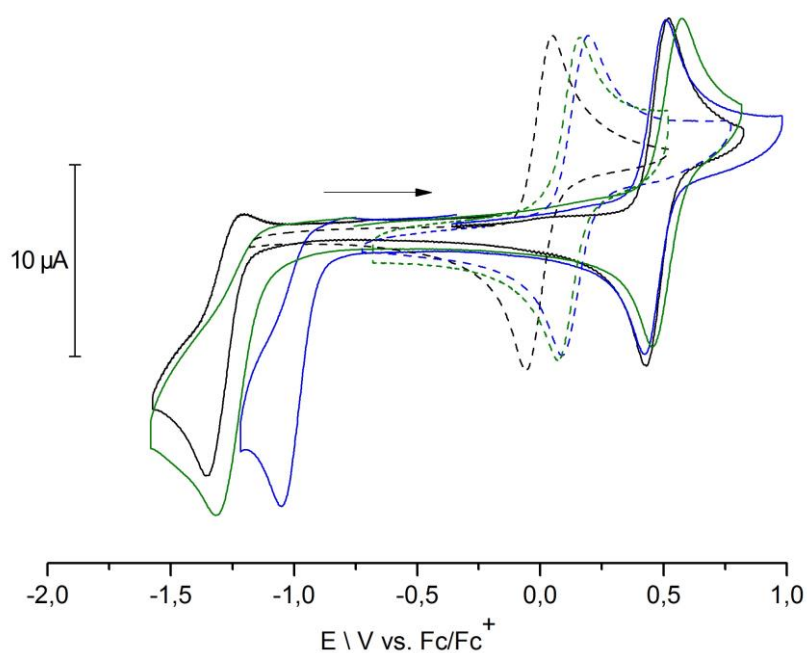
**Figure S2.** Molecular structure of **200** in the crystal of **200**·CHCl<sub>3</sub> with thermal ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms and co-crystallized CHCl<sub>3</sub> have been omitted for clarity. Major occupation is shown for the disordered iodide/carbonyl ligand set. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1A 2.7744(3), W1–N1 2.228(3), W1–N3 2.237(2), W1–N5 2.197(3), W1–C1 2.054(3), W1–C2 2.061(3), W1–C3A 1.970(4), C1–C2 1.333(4), C1–P1 1.803(3), C2–P2 1.805(3), P1–O2 1.483(3), P2–O3 1.490(3), P1–C1–C2 135.2(2), C1–C2–P2 138.7(2).

## 5. Crystal Structure of **4**

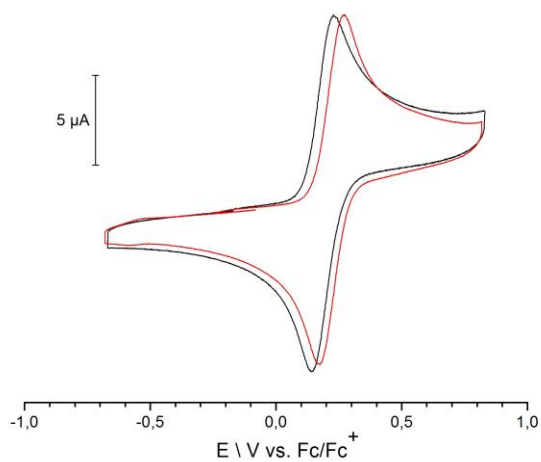


**Figure S3.** Molecular structure of **4** in the crystal of **4**·1.7 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.7730(6), W1–N1 2.215(6), W1–N3 2.243(5), W1–N5 2.180(5), W1–C1 2.034(7), W1–C2 2.055(6), W1–C3 1.968(8), C1–C2 1.323(8), C1–P1 1.807(7), C2–P2 1.834(6), P1–Pd1 2.259(2), P2–Pd1 2.279(2), Pd1–I2 2.6334(7), Pd1–I3 2.6407(6), P1–C1–C2 118.3(5), C1–C2–P2 120.7(5), I2–Pd1–I3 91.59(2).

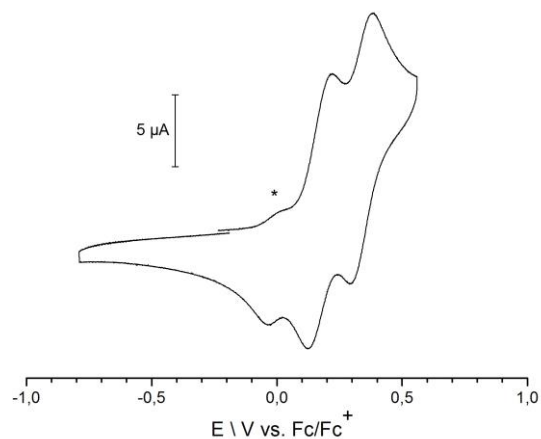
## 6. Cyclic Voltammograms



**Figure S4.** Selected cyclic voltammetry of W bisphosalkyne complexes (dashed lines) **2** (black), **20** (blue), **25** (green) and their respective  $PdCl_2$  coordination compounds (solid lines) **3** (black), **30** (blue) and **35** (green) measured in  $CH_2Cl_2$  comparing the reversible oxidation waves for the putative  $W^{II/III}$  redox process and irreversible reduction of  $Pd^{II}$ .



**Figure S5.** Selected cyclic voltammetry of bisphosalkyne complexes **200** (red) and **255** (black).



**Figure S6.** Selected cyclic voltammetry of trinuclear complex **5-PF<sub>6</sub>**. \* indicates traces of **2**.





**5.5 ON THE PURSUIT OF A P,S SUBSTITUTED ALKYNE AS A  
BIFUNCTIONAL BRIDGING LIGAND FOR  
HETEROBINUCLEAR COMPLEXES WITH TUNGSTEN AND  
RUTHENIUM**

Kai Helmdach, Stephan Ludwig, Woldemar Dachtler, Alexander Villinger and  
Wolfram W. Seidel

*not yet published (intended for Inorg. Chem.)*



# On the pursuit of a P,S substituted alkyne as a bifunctional bridging ligand for heterobinuclear complexes with tungsten and ruthenium

Kai Helmdach, Stephan Ludwig, Woldemar Dachtler, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel\*

Institut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

Supporting Information Placeholder

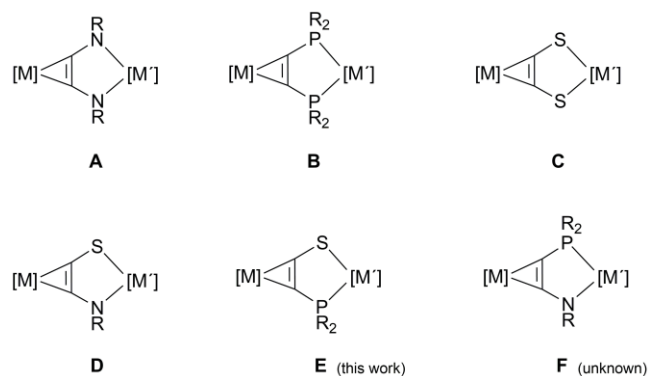
**ABSTRACT:** The synthesis, structure and characteristics of the heterobinuclear complex  $[\text{Tp}'(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ , ( $\text{Tp}'$  = hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate;  $\text{L}$  =  $\text{PPh}_3$  or  $\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3$ ) bearing an anionic phosphine-thiolate mixed donor alkyne bridging ligand are reported. All intermediates were isolated and fully characterized. The elusive character of the anionic mixed thiolate / phosphine alkyne could be avoided using a combination of template and protecting group based strategy. The title complex, which is available as two separable isomeric forms, is compared to the closely related  $[\text{SC}_2\text{S}]^{2-}$  and  $[\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2]$  bridged derivatives  $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-SC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$  and  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{Tp}^*$  = hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borate), the latter being first presented within this report. Their structures discussed and their redox chemistry is explored and interrelated with the characteristics of the bridging alkyne and respective isomer, which led to the observation of a unique redox isomerism. In addition, we could isolate a stable thioketenyl phosphorane  $[\text{Ph}_2\text{BnP}=\text{C}=\text{S}]$  ( $\text{Ph}$  = phenyl;  $\text{Bn}$  = benzyl), which is an isomer of the free alkyne  $[\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CSBn}]$ . Both compounds were also fully characterized and their syntheses are described.

## INTRODUCTION

Polynuclear complexes with strong intermetallic coupling are interesting objects of research due to electronic cooperativity effects<sup>1</sup> like potential mixed valence character<sup>2</sup> or prospective redox isomerism<sup>3</sup>. Donor substituted alkynes are particularly valuable bridging ligands if they bear the donor atoms in both  $\alpha$ -positions. The bend-back of these donor atoms resulting from the coordination of one metal at the triple bond allows for a chelate like coordination of a second metal of a different element. Among all bridging ligands showing coordination site differentiation this  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-D,D}'$  binding mode constitutes a benchmark of the shortest intermetallic distance possible.<sup>4</sup> The metals are even closer as compared with cyanide bridging due to the chelate coordination.<sup>5</sup> The electronic structures of both complex centers are strongly coupled by the correlation of the bend-back angles in the alkyne complex with the bite angle of the donors. In addition, congeners with planar chelate rings show a high conjugation over the ligand  $\pi$ -system. Therefore, we pursue a systematic variation of the donor atoms, which is either preferably or (if the alkyne is intrinsically unstable) imperatively performed at the metal alkyne template. The coordination motifs A–D (Chart 1) with N/N,<sup>6</sup> P/P,<sup>7</sup> S/S<sup>8</sup> and S/N-substitution<sup>9</sup> were already described in the literature. Bisphosphino acetylenes are stable in substance, but their coordination behavior is dominated by the phosphino groups and  $\eta^2$ -alkyne complexes remain rare.<sup>10</sup> Recently, we found a promising strategy for the formation of compound type **B** by electrophilic introduction of phosphino groups into coordinated alkynes.<sup>11</sup> The implementation of acetylenedithiolate ( $\text{acdt}^{2-}$ ) as an all-dentate bridging ligand **C** has been the focus of our research for years,<sup>8</sup> whereas diamino- and diamido acetylene complexes were serendipitously found by various groups involving isocyanide coupling, but their polynuclear chemistry is restricted to homobinuclear

systems (**A**,  $\text{M} = \text{M}'$ ).<sup>6,12</sup> Mixed donor alkynes are of particular interest combining different donor strengths and basicities. Dinuclear complexes bearing the thiolate/amido acetylene bridge **D** were just recently published showing a high conjugated molecule core,<sup>9</sup> whereas the coordination chemistry of P/N alkynes suggested in **F** is completely unknown.

**Chart 1. Heterodonor alkynes with N, P and S donor atoms in a  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-D,D}'$  binding mode**



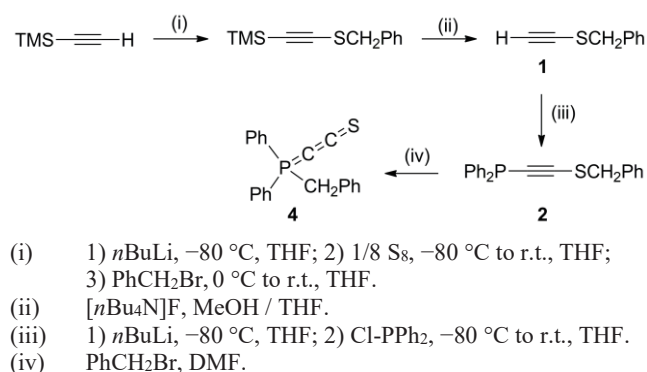
In this contribution, we report on the first P/S substituted alkyne in a dinuclear complex type **E**. We present two synthetic approaches including preparation of a thioether/phosphine substituted alkyne with subsequent coordination and the metal-template based synthesis. Both strategies are evaluated in terms of handling, variability and overall yield. A remarkably stable thioketene side product being a constitution isomer of the S/P-alkyne was fully characterized. Finally the heterobimetallic complex  $[\text{Tp}'(\text{CO})(\text{I})\text{W}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{S})(\text{PPh}_2)\}\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$  bearing  $\text{W}^{\text{II}}$  and  $\text{Ru}^{\text{II}}$  is presented along with its spectroscopic features and its redox chemistry. In addition, the related bisphosphine bridged complex  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-}$

$C_2(PPh_2)_2Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)[PF_6]$  is included allowing comparative studies with the S/P- and already published S/S-alkyne systems on the influence of the particular donor atom. All three binuclear complexes feature the same metals in identical oxidation states and just slightly different ligand spheres making the bridge type crucial for any differences in spectroscopy and redox behavior.

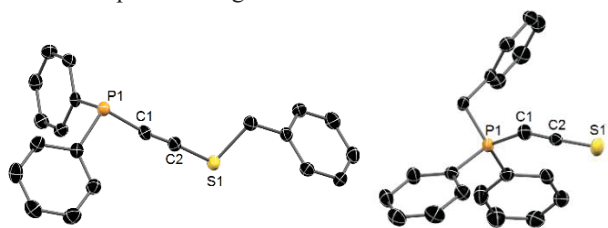
## RESULTS AND DISCUSSION

The P/S-substituted alkyne **2** (Scheme 1) was prepared using a modified literature protocol, which uses commercially available trimethylsilyl acetylene as starting material.<sup>13</sup> The diphenylphosphanyl group was introduced in a second step via reaction of  $Ph_2PCl$  with *in situ* generated lithium-benzylsulfanylacetylide at  $-80^\circ C$  in THF. The crude product was purified by chromatography and recrystallization giving colorless crystals in good yield. With masking the phosphino group in **2** in mind (*vide infra*), alkylation of **2** with benzyl bromide in dimethylformamide was tested.

### Scheme 1. Synthesis of P,S-donor alkyne **2** and isomerization to thioketene **4**



Reaction monitoring by  $^{31}P$  NMR showed a reasonable low-field shift from  $-30.5$  ppm to  $-7.7$  ppm. Workup and subsequent crystallization led to colorless **4**. Surprisingly, X-ray structure analysis of **4** disproved the expected phosphonium salt and revealed a neutral thioketenyl phosphorane structure instead as depicted in Fig. 1.

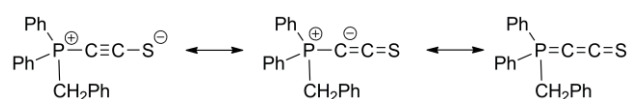


**Figure 1.** Molecular structures of **2** and **4** in the crystal with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: **2** C1–C2 1.200(2), C1–P1 1.764(2), C2–S1 1.684(2), P1–C1–C2 171.6(2), C1–C2–S1 174.8(2); **4** C1–C2 1.233(2), C1–P1 1.680(2), C2–S1 1.613(2), P1–C1–C2 150.9(2), C1–C2–S2 177.6(2).

Thus, compound **4** represents a substitution congener of *Bestmanns thioylide*<sup>14</sup> and a constitutional isomer of **2** suggesting an addition-elimination mechanism for the formation of **4** with benzyl bromide acting as catalyst. However, 0.9 equivalents of alkylating agent are necessary to achieve good yield in

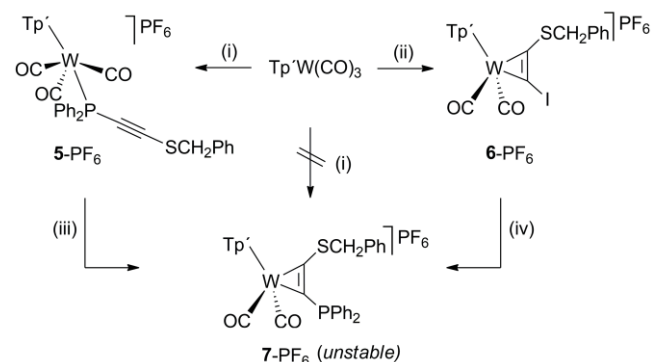
a reasonable reaction time. For comparison, the molecular structure of the alkyne **2** was determined as well. The metric parameters of **2** include a short C1–C2 bond length of 1.200(2) Å and slightly bend P1–C1–C2, C1–C2–S1 angles ( $171.6(2)^\circ$ ,  $174.8(2)^\circ$ ) reflecting an electron rich alkyne moiety. The isomeric compound **4** displays a larger deviation from linearity reflected in the P1–C1–C2 angle of  $150.9(2)^\circ$ . In addition, both the P1–C1 and the C2–S1 bond are shortened to 1.680(2) Å {1.764(2) in **2**} and 1.613(2) Å {1.684(2) in **2**}, respectively. However, the short and only slightly elongated C1–C2 bond of 1.233(2) Å together with a large  $\Delta\delta$  of 115.6 ppm for the alkyne  $^{13}C$  resonances support a zwitterionic description as an alkyne with strong push-pull effect (Chart 2 left). The conversion of **2** into **4** can be rationalized by DFT calculations using the standard functional and basis set b3lyp/6-111G(d,p). Consistently, the thioketenyl phosphorane **4** turned out to be 7.6 kcal/mol in  $\Delta H$  and 5.4 kcal/mol in  $\Delta G$  more stable than the alkyne **2**.

### Chart 2. Canonical formulas for thioketene **4**

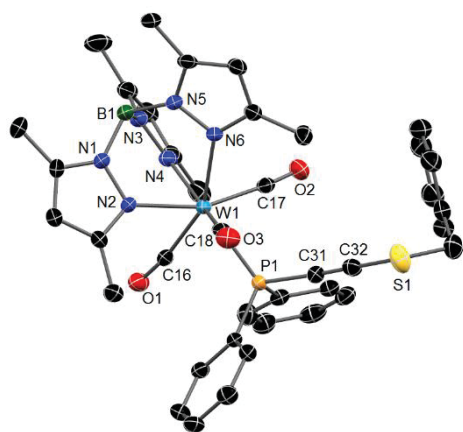


All attempts to coordinate **4** at a metal were unsuccessful to date, whereas alkyne **2** cleanly reacts with  $Tp^*W(CO)_3$  upon oxidation by  $[Fc][PF_6]$  in adaption of a procedure published by Templeton (See Scheme 2).<sup>15</sup> The heptacoordinated phosphine complex  $[Tp^*W(CO)_3(\kappa^1-P-Ph_2PC_2SbN)][PF_6]$ , **5-PF<sub>6</sub>**, was unambiguously confirmed by IR spectroscopy and X-ray structure analysis. The molecular structure (Fig. 2) displays a 3:3:1 capped octahedron featuring seven 2e donor ligands fulfilling the 18-electron rule.<sup>16</sup> Based on that geometry two distinctive CO bands ( $2047\text{ cm}^{-1}$  and  $1950\text{ cm}^{-1}$ ) in combination with a C≡C band ( $2103\text{ cm}^{-1}$ ) were detected in the ATR-IR spectrum of a crystalline sample. However, in solution a second set of characteristic bands arise indicating a basal/apical isomerism, which was further supported by  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectroscopy. Additionally, the fast interconversion of the isomers was proven by HH-EXSY spectroscopy. In either case, coordination *via* phosphorus is obviously preferred versus  $\eta^2$  coordination of the unsaturated carbon backbone and therefore contrasts the behavior of other donor alkynes in this reaction type.

### Scheme 2. Synthesis of cationic alkyne complexes **5-PF<sub>6</sub>**, **6-PF<sub>6</sub>** and **7-PF<sub>6</sub>**

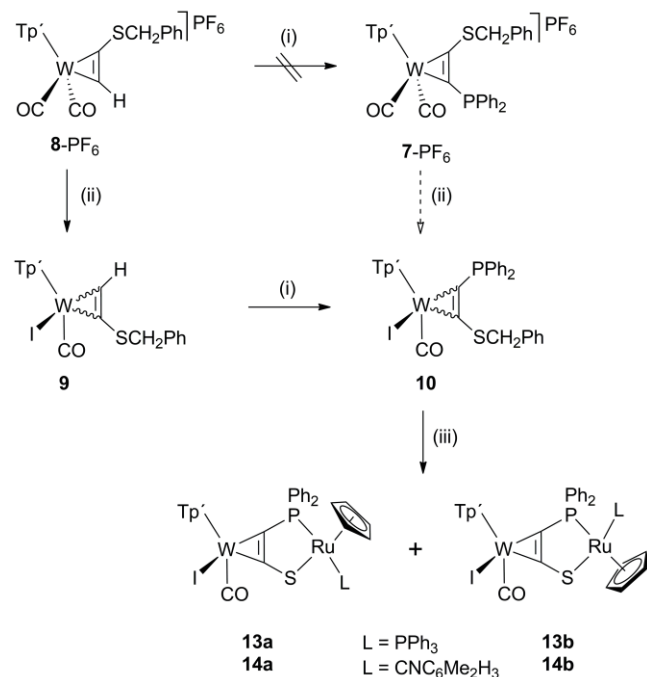


- (i)  $Ph_2PC_2SCH_2Ph$  **2**,  $[Fc][PF_6]$ ,  $CH_2Cl_2$ .  
(ii)  $IC_2SCH_2Ph$  **3**,  $[Fc][PF_6]$ ,  $CH_2Cl_2$ .  
(iii)  $h\nu$ , THF.  
(iv)  $KPh_2$ , THF.



**Figure 2.** Molecular structure of **5<sup>+</sup>** in the crystal of **5-PF<sub>6</sub>** with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: W1–P1 2.5236(7), W1–C16 2.004(3), W1–C17 2.014(3), W1–C18 2.011(3), W1–N2 2.212(2), W1–N4 2.222(2), W1–N6 2.227(2), P1–C31 1.755(3), C31–C32 1.193(4), C32–S1 1.683(3), W1–P1–C31 111.7(1), C16–W1–C17 111.1(1), C16–W1–C18 113.9(1), C17–W1–C18 109.8(1), P1–C31–C32 174.8(3), C31–C32–S1 174.8(3).

**Scheme 3. Synthesis of dinuclear W(II)-Ru(II) complex 13 and isolated intermediates**

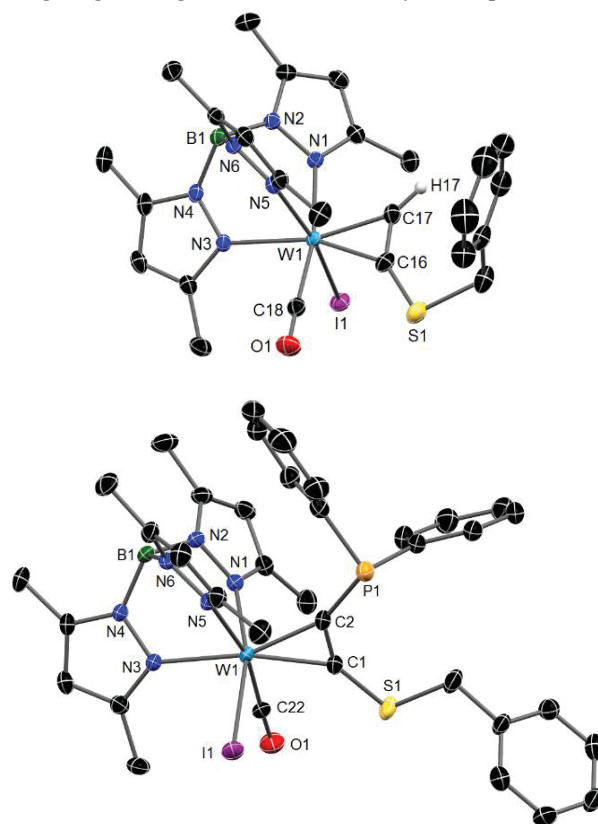


- (i) 1) *n*BuLi, –80 °C, THF; 2) Cl-PPh<sub>2</sub>, –80 °C to r.t., THF  
(ii) [nBu<sub>4</sub>N]I, THF  
(iii) 1) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(L)][PF<sub>6</sub>] L = PPh<sub>3</sub>, CNC<sub>6</sub>Me<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, THF; 2) C<sub>8</sub>K, –40 °C to r.t., THF

Despite the unintended phosphine coordination **5-PF<sub>6</sub>** serves as a precursor for the desired formation of the alkyne complex [Tp'W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-2)][PF<sub>6</sub>], **7-PF<sub>6</sub>** (see Scheme 2). Irradiation of a solution of **5-PF<sub>6</sub>** in THF led to a green solution, which exhibits only two distinctive bands in the CO region (2053 cm<sup>–1</sup> and 1981 cm<sup>–1</sup>) and most significantly the absence of a C≡C vibration band. The identity of the product as the

desired alkyne complex **7<sup>+</sup>** was further supported by mass spectrometry revealing a proper isotope pattern around 897 m/z. Unfortunately, isolation of an analytically pure sample of **7-PF<sub>6</sub>** turned out to be cumbersome, but the identity of **7<sup>+</sup>** as an alkyne complex was chemically confirmed by reaction of the iodo alkyne complex **6-PF<sub>6</sub>** (the connectivity of which was proven by X-ray structure analysis, see Fig. S1) with KPPh<sub>2</sub> as confirmed by IR spectroscopy.

The limited stability of the cationic P/S-alkyne complex **7-PF<sub>6</sub>** prompted us to seek for an altered, template based strategy as shown in Scheme 3. The complex **8-PF<sub>6</sub>** bearing an η<sup>2</sup>-coordinated ethynyl sulfide was converted into its neutral iodide derivate **9** with [nBu<sub>4</sub>N]I to prevent any side reactions of a potential base with the electrophilic CO ligands of **8<sup>+</sup>**. This substitution step generates two isomers, which differ at the position of the alkyne substituents in relation to the remaining carbonyl ligand. Complex **9** is smoothly deprotonated with *n*BuLi at –80 °C and quenched subsequently with Cl-PPh<sub>2</sub> giving the targeted mixed donor alkyne complex **10**.



**Figure 3.** Molecular structure of **9<sub>major</sub>** (top) and **10<sub>major</sub>** (bottom) in the crystal with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: **9**: W1–I1 2.8059(2), W1–C16 2.063(2), W1–C17 2.003(3), W1–C18 1.967(3), W1–N1 2.271(2), W1–N3 2.236(2), W1–N5 2.176(2), C16–C17 1.298(4), C16–S1 1.694(3), I1–W1–C18 92.71(7), S1–C16–C17 144.9(2). **10**: W1–I1 2.8114(2), W1–C1 2.053(3), W1–C2 2.036(3), W1–C22 1.960(3), W1–N1 2.173(2), W1–N3 2.238(2), W1–N5 2.228(2), C1–C2 1.332(4), S1–C1 1.696(3), C2–P1 1.801(3), I1–W1–C22 94.09(9), S1–C1–C2 144.8(2), C1–C2–P1 135.4(2).

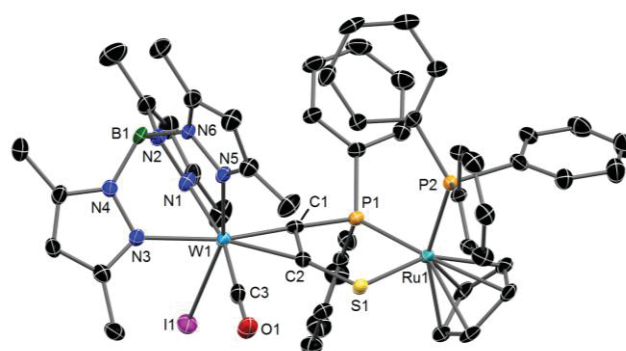
Both compounds, **9** and **10**, could be analyzed by X-ray diffraction analysis. Fortunately, the structures were found as being the same isomer as shown in Fig. 3. That allows us to



derive the influence of the  $\text{PPh}_2$  substituent directly from the structural parameters. Both compounds show in agreement with previous reports on  $[\text{TpW}(\text{CO})(\text{L})(\text{alkyne})]$  complexes a pseudo octahedral geometry for the tungsten center, where the *side on* bonded alkyne is aligned almost parallel to the  $\text{W}-\text{CO}$  axis.<sup>11,15,17</sup> The 4e donor character of the alkyne is evident by short  $\text{W}-\text{C}_{\text{alkyne}}$  bond lengths of average 2.040 Å. Remarkably, there is a larger difference of the two  $\text{W}-\text{C}$  bond lengths for **9** ( $\Delta = 0.060$  Å) compared to **10** ( $\Delta = 0.017$  Å) emphasizing the unsymmetrical character of the alkyne ligand in **9**. The central CC bond lengths of 1.298(4) Å for **9** and 1.332(4) Å for **10** are in the expected range for 4e donor alkyne ligands. Consistently, the  $^{13}\text{C}$  NMR shifts for the metal bound C atoms were detected about 200 ppm. Interestingly, similar stretching frequencies are found in IR spectroscopy not only for the CO bands in **9** ( $\nu_{\text{ATR}}(\text{CO}) = 1909\text{ cm}^{-1}$ ) and **10** ( $\nu_{\text{ATR}}(\text{CO}) = 1909\text{ cm}^{-1}$ ) but also for the bisphosphine analog  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{I}\{\text{C}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$  **11** ( $\nu_{\text{ATR}}(\text{CO}) = 1913\text{ cm}^{-1}$ ) suggesting a similar electronic situation at the metal center.

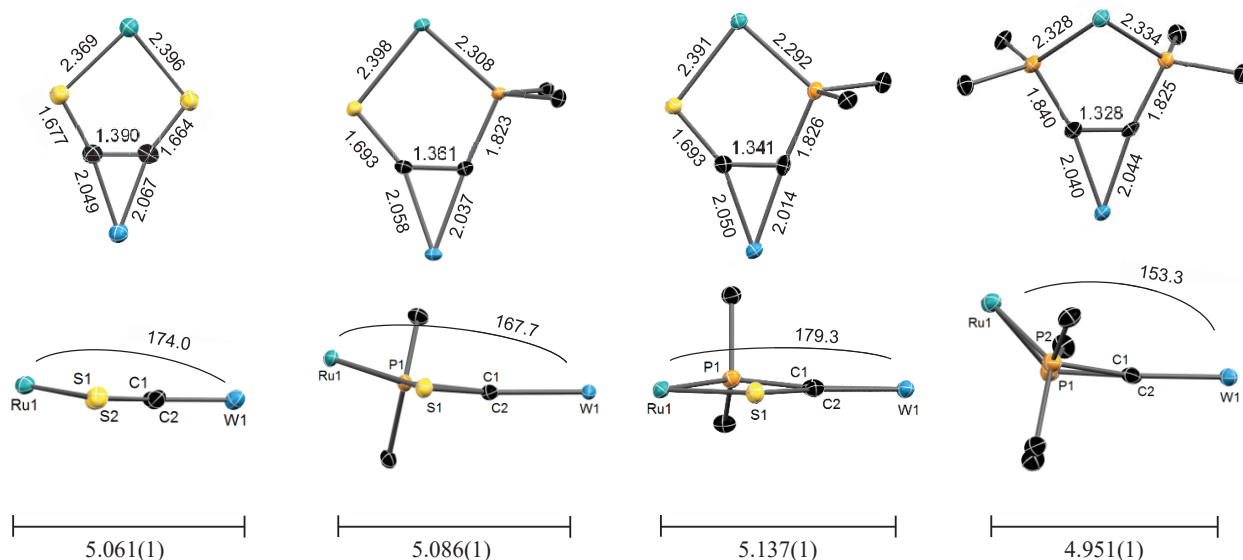
With a potential P/S donor alkyne complex ligand in hand; we investigated its use for the synthesis of binuclear complexes. For the synthesis of the related dinuclear acetylene dithiolate ( $\text{acdt}^{2-}$ ) complexes, the thiol protecting groups were primarily removed under reductive conditions involving the reduction of  $\text{W}^{\text{II}}$  to  $\text{W}^{\text{I}}$  with subsequent cleavage of a benzyl radical.<sup>18</sup> In contrast, complex **10** was primarily reacted with  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  and the intermediate complex cation was treated with  $\text{KC}_8$  afterwards. Upon work up an isomeric mixture of bimetallic complex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{10})(\text{PPh}_3)]$  **13** was obtained in moderate yields. This reaction can be nicely monitored by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy as indicated by the appearance of two sets of doublets. IR spectroscopy in solution shows a significant shift for the CO vibration band to lower frequencies with  $1907\text{ cm}^{-1}$  reflecting the increased electron density associated with the formation of the thiolate function, but gives no clue for the presence of two isomers. Apparently, there is only little influence of the exact substitution sequence on the electronic situation at tungsten. However, further separation of the isomers can be achieved by column chromatography giving a red fraction of **13a** and a purple fraction of **13b**. The proportion of **13b** can be increased at the expense of **13a** by heating the reaction mixture to reflux for some hours before chromatography suggesting conversion of **13a** to isomer **13b**. Apparently, **13b** is the thermodynamically more stable isomer. Both could be characterized by X-ray diffraction analysis after growing suitable crystals by vapor diffusion of *n*-pentane into a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the respective isomer. The molecular structure of **13a** (see Fig. S2 for a picture) clearly confirms the unique  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C'}$ - $\kappa^2\text{-P,S}$ -binding mode of the bridging alkyne ligand and allows the identification of that isomer, which shows the  $\text{PPh}_2$  moiety in proximity to the  $\text{Tp}'$  ligand (*anti* CO) and the  $\text{PPh}_3$  ligand *trans* to the  $\text{Tp}'$  ligand. Isomer **13b** differs only at the Ru moiety showing a *cis* configuration of  $\text{PPh}_3$  in respect to the  $\text{Tp}'$  ligand. Congruously, the molecular structure of **13b** depicted in Fig. 4 reflects the one of **13a** with matching bond parameters for the central W-Alkyne-Ru moiety (any differences lie well within their error margins, cf. Fig. 5). Upon coordination of the  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)]$  fragment, the bend back angles change dramatically from  $135.4(2)^\circ$  and  $144.8(2)^\circ$  to  $111.3(3)^\circ$  and  $131.4(3)^\circ$ , which allows the donor atoms P1 and S1 to approach up to 3.16 Å in **13b** (cf. 4.01 Å for **10**) proving

the high flexibility of the bridging alkyne. Interestingly, the other bonding parameters in the alkyne complex moiety are only marginally affected by this bend back angle change; the differences are well in the error margin of the structure solutions at least. However, the inherent adjustment of the electronic situation at the W alkyne complex is reflected by a change of *trans*-effect. The  $\text{W1}-\text{N3}$  bond in the dinuclear complex **13b**, which amounts to 2.279(4) Å (2.293(2) Å for **13a**), is distinctively elongated as compared to 2.238(2) Å in complex **10**. In addition, changes in the electronic structure are evident in the  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The alkyne C atoms resonate at lower field at 220.6 ppm for C1 and at 248.6 ppm for C2 (compare 198.5 and 206.5 ppm, respectively, for **10**). The coordination shifts of the P atoms is conspicuously different for both isomers  $\{\Delta\delta(^{31}\text{P}) \approx 30\text{ and }50\text{ ppm}\}$ , which is attributed to a considerable paramagnetic shift term for the ring P atom. Finally, the  $^1J(^{13}\text{C}/^{31}\text{P})$  coupling is considerably reduced, which is coincident with the observation of a slightly elongated  $\text{C1}-\text{P1}$  bond in **13**.



**Figure 4.** Molecular structure of **13b** in the crystal with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]:  $\text{W1}-\text{I1}$  2.7870(4),  $\text{W1}-\text{C1}$  2.014(4),  $\text{W1}-\text{C2}$  2.050(4),  $\text{W1}-\text{C3}$  1.948(5),  $\text{W1}-\text{N1}$  2.258(4),  $\text{W1}-\text{N3}$  2.279(4),  $\text{W1}-\text{N5}$  2.173(3),  $\text{C1}-\text{C2}$  1.341(6),  $\text{C1}-\text{P1}$  1.826(5),  $\text{C2}-\text{S1}$  1.693(4),  $\text{Ru1}-\text{S1}$  2.3913(11),  $\text{Ru1}-\text{P1}$  2.2924(11),  $\text{Ru1}-\text{P2}$  2.3039(11),  $\text{S1}-\text{C2}-\text{C1}$  131.4(3),  $\text{C2}-\text{C1}-\text{P1}$  111.3(3),  $\text{C2}-\text{S1}-\text{Ru1}$  102.4(2),  $\text{C1}-\text{P1}-\text{Ru1}$  109.3(2),  $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{P1}$  84.90(4).

Similar results were obtained for the isocyanide congener **14ab**, in which the  $\text{PPh}_3$  ligand is formally substituted by  $\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3$ . Although single crystals of one isomer **14a** could be found by crystal picking, separation of both isomers in bulk could not be achieved. Hence, NMR spectra exhibit two set of signals as apparent from the  $^{31}\text{P}$  NMR showing two singlets at 63.4 and 58.2 ppm. In addition to the strong CO absorption band at  $1904\text{ cm}^{-1}$  the IR solution spectrum of **14** displays another strong but relatively broad band at  $2060\text{ cm}^{-1}$  for the CN valence vibration of the isocyanide ligand. Surprisingly, the known acetylendithiolate derivative  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{S}_2)]\text{-}\{\text{Ru}(\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\}$  bearing two thiolate functions exhibits a similar absorption band at  $2056\text{ cm}^{-1}$  indicating a comparable electronic situation at the  $\text{Ru}^{\text{II}}$  moiety.<sup>8b</sup> X-ray diffraction analysis unveils the molecular structure of **14a** (see Fig. S3 for a picture) matching the one obtained for **13a**. Apparently, steric protection by the bulkier  $\text{PPh}_3$  ligand is not necessary to stabilize the chelate-like bonding of the P/S alkyne to Ru.



To estimate the influence of different donors on the structural and electronic properties of **13** the series was competed with the synthesis of the *P,P*-donor alkyne analogue  $[\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})\{\text{C}_2(\text{PPh}_2)_2\}\}\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\}][\text{PF}_6]$  **15-PF<sub>6</sub>**, (Tp\* = hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borate), by adding **11** to a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)][\text{PF}_6]$ . The complex **15-PF<sub>6</sub>** was well characterized including X-ray structure analysis showing the same (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)/PPh<sub>3</sub> arrangement like **13a** (See Fig. S4 for a picture). A potential isomerism was not found. Three virtual triplets are observed in the <sup>31</sup>P NMR spectrum, revealing standard coordination shifts ( $\Delta\delta = 45.0$  and 38.3 ppm) for the metal diphosphine **11**.

evaluated by looking at the Ru–PPh<sub>3</sub> bond lengths, which range from 2.279(2) Å for **14** over 2.304(2) Å for **13b** and 2.308(1) Å for **13a** to 2.328(2) Å for **15<sup>+</sup>** following stepwise substitution of formal anionic  $\pi$ -donating thiolate ligands for neutral  $\pi$ -accepting phosphine ligands.

**Figure 6.** Cyclic voltammogram of dinuclear complexes **13a** (lines) and **13b** (filled) vs.  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$ ; 0.15 M  $\text{TBAPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution;  $\nu = 0.1 \text{ V/s}$ . See SI for more details.

the reversible oxidation waves around  $E_{1/2} = \pm 0$  V are presumed to be mainly Ru located ( $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ ) leaving redox processes around +0.5 V to be W centered ( $\text{W}^{\text{II}} \rightarrow \text{W}^{\text{III}}$ ).<sup>4,8b,8e,9,19</sup>

**Table 1. Spectroscopic features for dinuclear complexes 12–15 and their oxidized analogues**

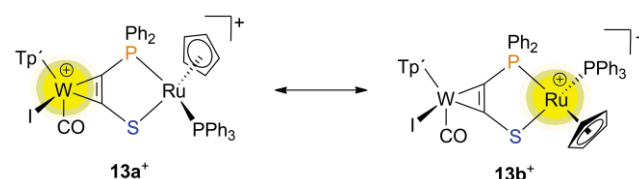
Complex	Colour	Stability <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup> / $\text{cm}^{-1}$	EPR Data ( $g$ and $a$ )	$E_{1/2}^{\text{[d]}}$ / V
<b>12</b>	blue	stable	1947 <sup>[c]</sup>	–	–0.26 [+0.45]
<b>13a</b>	red	stable	1903	–	–0.03 [+0.60]
<b>13b</b>	purple	stable	1907	–	–0.03 [+0.53]
<b>14ab</b>	red	stable	1904 [2060]	–	+0.00 +0.58
<b>15<sup>+</sup></b>	green	stable	1949	–	+0.51
<b>12<sup>+</sup></b>	purple	weeks	2001 <sup>[c]</sup>	2.038 <sup>31</sup> P 70/43/46 <sup>99/101</sup> Ru 18/-/-	–
<b>13a<sup>+</sup></b>	dark green	minutes	2058	$\approx 1.987$	–
<b>13b<sup>+</sup></b>	dark green	hours	1935	2.073 <sup>31</sup> P 6/17/45 <sup>99/101</sup> Ru not resolved	–
<b>14ab<sup>+</sup></b>	dark green	minutes	[e]	$\approx 1.989$	–
<b>15<sup>2+</sup></b>	wine red	minutes	2085	–	–

[a] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . [b]  $\nu(\text{CO})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\nu_{\text{CN}}$  in brackets). [c] Average values. [d]  $E_{1/2}$  for reversible potentials vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (scan rate 0.1 V/s);  $E_P$  for irreversible oxidations in brackets. [e] superimposed by broad CN absorption ( $2072 \text{ cm}^{-1}$ ).

Stoichiometric oxidation with typical 1e-oxidation reagents lead to distinctive colour changes yielding the corresponding paramagnetic species **12<sup>+</sup>**, **13a<sup>+</sup>**, **13b<sup>+</sup>** and **15<sup>2+</sup>**, which were analyzed by IR spectroscopy. A high shift for the CO vibration is found for **15<sup>2+</sup>** ( $+136 \text{ cm}^{-1}$ ) supporting a pure W based redox process, while carbonyl ligands of **12<sup>+</sup>** are moderately affected ( $+54 \text{ cm}^{-1}$ ) suggesting a high conjugated system, which can stabilize a Ru based oxidation over the molecule due to the  $\pi$ -bridge. It follows that **12**-PF<sub>6</sub> is by far more stable (weeks as a solid) than **15**-(PF<sub>6</sub>)(BF<sub>4</sub>), which decomposes minutes after its formation. Reciting this behavior, the stability of **13a**-BF<sub>4</sub> and **13b**-BF<sub>4</sub> differ significantly depending on the existing configuration. To get further insight, spectroscopic analysis by EPR technique was conducted. The less stable isomer **13a<sup>+</sup>** exhibits a complex rhombic spectrum with overlapping hyper fine coupling caused by coupling to  $S = 5/2$  iodine (See Fig. S6). Despite its complexity, which prohibits satisfactory simulation, similarities to other reported  $[\text{W}^{\text{III}}\text{I}]^+$  complexes are very conspicuous suggesting a tungsten based oxidation process.<sup>11a,19b</sup> The large CO shift in the IR spectrum ( $+155 \text{ cm}^{-1}$ )

confirms this assignment, which contradicts our hypothetical presumption (*vide infra*). In sharp contrast to **13a**-BF<sub>4</sub>, the EPR spectrum of **13b**-BF<sub>4</sub> (See Fig. S7) indicates highly delocalized spin density over the ruthenium metal and the chelating donor-alkyne ligand as previous reported for **12**. The rhombic spectrum is centered at  $\langle g \rangle = 2.073$ . This  $g$ -value is typical for organometallic Ru<sup>III</sup> complexes showing delocalization over the ligand sphere.<sup>20</sup> Despite its broad nature, coupling to one  $S = 1/2$  core is legible, although it is not possible to determine which phosphorus atom is responsible. The small CO shift in the IR spectrum ( $+28 \text{ cm}^{-1}$ ) matches a more Ru centered radical for **13b<sup>+</sup>**. Considering these results **13a<sup>+</sup>** and **13b<sup>+</sup>** can be regarded as an unprecedented form of redox isomers (Chart 3). Apparently, the configuration at the Ru center has major impact on the oxidation site.

**Chart 3. Redox isomerism for complex 13ab<sup>+</sup>**



Preliminary DFT calculations on **13a** and **13b** as well as on their oxidized forms provide further insight into this matter. Both isomers could be satisfactorily modeled using BP86, def2-TZVP, ECP(W, Ru, I) (important frontier orbitals of **13a** and **13b** are given in Fig. S9). The highest occupied molecular orbital (HOMO) reveal main contributions on tungsten and iodine atoms with notable contributions on CO and minor contributions on sulfur and ruthenium atoms for both isomers. In contrast, the HOMO–1 as well as HOMO–2 are centered at the ruthenium thiolate moiety with minor contributions on tungsten and iodine atoms for HOMO–1. Again, both isomers display only negligible differences. However, energies of these molecular orbitals vary from isomer to isomer. Although the HOMO-LUMO gaps of 1.456 eV (**13b**) and 1.384 eV (**13a**) are quite similar, the HOMO-(HOMO–1) gaps differ significantly. For **13b** this particular gap amounts to only 67 % (0.288 eV) of what was calculated for **13a** (0.429 eV) pointing to a higher W/Ru mixing grade for the single occupied molecular orbital (SOMO) formed upon 1e-oxidation. Indeed, the calculated SOMO for **13b** displays a higher delocalization as the one calculated for **13a**, which is almost exclusively localized at the tungsten moiety (See Fig. S10). These DFT results render the presented W/Ru electronic system as very susceptible for minor changes in the structure like the position of two co-ligands to one another and go well with the experimental results.

## CONCLUSION

In this contribution, we have described the synthesis and comprehensive characterization of the mixed donor  $\mu^2\text{-C}_2\text{C}^{\text{R}}$ -acetylene complex  $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{I})\text{-}\mu\text{-(}\mu^2\text{-C}_2(\text{SBn})(\text{PPh}_2)\text{)}$ . Different strategies for its synthesis were examined until the combination of a template based strategy involving electrophilic substitution on a *side on* bonded terminal alkyne precursor and the use of a thiolate protecting group were finally identified as superior. Subsequently, the reductive cleavage of the benzyl protecting group and its coordination compound with the  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{L})]$   $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3$  fragment was achieved and the products were isolated in isomeric pure form



for L = PPh<sub>3</sub> and fully characterized. The combination of sulfur donors and phosphine donors with an alkyne-bound metal center in the alkyne complexes render the resulting complex ligands highly functional and broaden the scope of alkyne bridged polynuclear complexes. Comparison of the molecular structures determined by X-ray crystallography with the previous reported acetylenedithiolate and new bisdiphenylphosphinoacetylene analogues shows that all new compounds display the chelate like coordination mode of both donor atoms. However, the bisphosphinoalkyne bridged complex shows a notably angled core structure, whereas the thiolate based bridges are planar, which is identified as crucial for electronic cooperation of the two metal centers. All binuclear complexes described in this contribution exist in two oxidation states as proved by IR and EPR spectroscopy, but with very different stabilities reflecting their potential to stabilize the resulting radical upon oxidation. Unique feature of the P,S-donor alkyne bridged complexes is their divergent redox behavior, which leads to either a W- or Ru-based oxidation process depending on the configuration at the Ru-moiety. Further investigations will concentrate on carefully altering the ligand spheres of the dinuclear complexes to not only induce redox isomerism, as presented here, but also valence tautomerism.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Characterization of Compounds.** One- and two-dimensional NMR spectra were recorded at 300 K with Bruker Avance 200, 250, 300, 400 or 500 MHz spectrometers, respectively. In <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, the chemical shifts were internally referenced to the solvent residual peak and in <sup>31</sup>P NMR, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was used as external standard. EPR spectra in X-band were recorded by a Bruker EMX CW-micro spectrometer equipped with an ER 4131VT Digital Temperature Control System and an ER 4119HS-WI high-sensitivity optical resonator. *g* values have been calculated from the resonance field *B*<sub>0</sub> and the resonance frequency *ν* using the resonance condition *hν* = *gB**B*<sub>0</sub>. The calibration of the *g* values was performed using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (*g* = 2.0036±0.00004). Analysis of the coupling constants was performed using the simulation program EPRsim32.<sup>21</sup> IR spectroscopy was conducted on a Nicolet 380 FT-IR with a Smart Orbit ATR module. Elemental analyses were performed with a Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. Mass spectrometry by electrospray ionization (ESI) was obtained with an Agilent 6210 time-of-flight LC/MS. UV/vis data were collected on a PerkinElmer Lambda 19 spectrometer. CV experiments were performed using a Princeton Applied Research VersaSTAT 3. A three-electrode arrangement with a glassy carbon working electrode, a platinum wire counter electrode and a Ag/AgBF<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN reference electrode and 0.15 M [*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] as supporting electrolyte was employed. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) redox couple was used as internal standard.

**X-ray Crystallography.** Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were selected in Fomblin YR-1800 perfluoropolyether oil (Alfa Aesar) at ambient temperature and mounted on a glass fiber. During the measurement, the samples were cooled to 100(2), 123(2) or 173(2) K. Diffraction data were collected on a Bruker D8 QUEST diffractometer and a Bruker Kappa Apex II diffractometer using graphite monochromated Mo-Kα radiation. Structure solutions were found by direct methods (SHELXS-97 or SHELXS-2013)<sup>22</sup> and were refined by full-matrix least-squares procedures on *F*<sup>2</sup> (SHELXL-2013). All non-hydrogen atoms were anisotropically refined unless stated otherwise. Hydrogen atoms were included at calculated positions with fixed thermal parameters unless stated otherwise. Details of the structure determinations and refinement details for **2**, **4**, **5**-PF<sub>6</sub>, **6**-PF<sub>6</sub>, **9**, **10**, **13a**, **13b**, **14a** and **15**-PF<sub>6</sub> are summarized in Tables S1 and S2 (see SI). Supplementary crystallographic data for this paper can be obtained free of charge by quoting CCDC XXX from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**DFT Calculations.** The calculations were carried out either as closed shell (*S* = 0) or as unrestricted open shell (*S* = *n*) calculations applying the DFT method and either the G09w<sup>23</sup> or the ORCA<sup>24</sup> program package. Molecular geometries were optimized without truncation and symmetry constraints in the gas phase using the BP86 functional.<sup>25</sup> Pseudo-relativistic effective core potentials (ECP) of the Stuttgart/Cologne group were used for W, Ru and I in combination with (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g] basis set for W and Ru as well as a (4s5p)/[2s3p] basis set for I.<sup>26</sup> Split valence triple ζ-basis sets (def2-TZVP) of the Ahlrich group were used for the other elements.<sup>27</sup> In doing so a reasonable match between the calculated and the experimentally determined structures were achieved.

**Materials and Methods.** All operations were carried out in an atmosphere of dry argon using Schlenk and glovebox techniques. Solvents were dried and saturated with argon by standard methods and freshly distilled prior to use. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>SbN (**1**),<sup>13</sup> [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>],<sup>16</sup> KPPH<sub>2</sub>, [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>],<sup>28</sup> [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)] [BF<sub>4</sub>],<sup>28</sup> [N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>],<sup>29</sup> [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(L)Ru(NCMe)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] L = PPh<sub>3</sub> or CNC<sub>6</sub>Me<sub>2</sub>H<sub>3</sub>,<sup>30</sup> KC<sub>8</sub>, [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCPPH<sub>2</sub>) (**11**),<sup>11a</sup> and [(Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>S)) {Ru(PPh<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}] (**12**)<sup>4</sup> were prepared according to literature methods. All other chemicals (at least of reaction grade quality) were obtained from commercial sources and used as received. Analytical thin layer chromatography was performed on silica gel (Silica 60 F254). Column chromatography was performed using silica gel 60 (pore size 0.063–0.2 mm) purchased from Merck as the column stationary phase.

**Synthesis of Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>SbN (**2**).** A solution of **1** (6.1 g, 41.2 mmol) in diethyl ether (200 ml) was cooled to –80° C. *n*-Butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 16.4 ml) was added and the solution was stirred for 10 min at –80° C. Liquid Chlorodiphenylphosphine (7.6 ml, 9.1 g, 41.2 mmol) was carefully added causing the light-yellow solution to turn red. Upon warming to room temperature, a brown suspension formed, which was stirred for 12 h. After removing the solvent in vacuo, the residue was extracted with toluene (100 ml and 3x30 ml) and filtered. The solvent of the filtrate was removed in vacuo and the raw product was further purified by column chromatography on silica (diethyl ether/*n*-hexane 1:1). A yellow fraction was collected, concentrated and stored over night at –25° C. The colorless precipitate was collected and the crystals were dried in vacuo. Yield: 75 % (10.3 g, 31.0 mmol). Single crystals of **2a** suitable for XRD analysis were obtained by cooling a concentrated solution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane to –25° C. Anal. Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>PS\**C*<sub>6</sub>H<sub>12</sub>: C, 77.85; H, 7.02; S, 7.70. Found: C, 75.99; H, 7.27; S, 7.89. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), δ/ppm: 7.52–7.47 (m, 4H, Ph-*H*), 7.35–7.26 (m, 11H, Ph-*H*), 4.01 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz), δ/ppm: 136.8 (SCH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>), 136.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> 25 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 132.9 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> 12 Hz, PPh-C<sub>o</sub>), 129.3, 128.9, 128.7 (Ph-C), 128.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> 6 Hz, PPh-C<sub>m</sub>), 127.9 (Ph-C), 99.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> 2 Hz, PCCS), 93.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> 12 Hz, PCCS), 40.9 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> 4 Hz, SCH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz), δ/ppm: –30.9. IR (KBr, ν, cm<sup>–1</sup>) 2084 (s, C≡C). MS: EI<sup>+</sup> *m/z* 332 (M<sup>+</sup>).

**Synthesis of IC<sub>2</sub>SbN (**3**).** A solution of **1** (3.71 g, 25.0 mmol) in diethyl ether (100 ml) was cooled to –80° C. *n*-Butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 10.0 ml) was added and the solution was stirred for 15 min at –80° C. A diethyl ether solution (100 mmol) containing iodine (6.35 g, 25 mmol) was added dropwise before the solution was allowed to warm to room temperature. After stirring for further 10 min the solution was transferred into an aqueous, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturated solution. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases were dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. Removing the solvent in vacuo led to pure product as a yellow oil. Yield: 86% (5.89 g, 21.5 mmol). Anal. Calcd for C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>IS: C, 39.43; H, 2.57; S, 11.70. Found: C, 38.30; H, 2.50; S, 11.96. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ/ppm: 7.37–7.32 (m, 5H, Ph-*H*), 4.01 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ/ppm: 136.8 (SCH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>), 136.2 (C<sub>ipso</sub>), 129.0–127.8 (Ph-C), 80.7 (CS), 39.8 (SCH<sub>2</sub>), 7.4 (IC). MS: EI<sup>+</sup> *m/z* 274 (M<sup>+</sup>), 147 (M<sup>+</sup>–I).

**Synthesis of Ph<sub>2</sub>BnPC<sub>2</sub>S (**4**).** To a solution of **2** (500 mg, 1.5 mmol) in DMF was added benzyl bromide (230 mg, 1.4 mmol). After stirring for 60 h, the conversion reached 90 % as indicated by <sup>31</sup>P NMR and the solvent was condensed in another flask. The residue was dried in vacuo and recrystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane leading

to yellow crystals, which were suitable for XRD. Yield: 10 % (50 mg, 0.15 mmol). Anal. Calcd for  $C_{21}H_{17}PS$ : C, 75.88; H, 5.15; S, 9.65. Found: C, 74.63; H, 5.11; S, 9.79.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta/ppm$ : 7.73–7.56 (m, 10H, PPh-*H*), 7.18–7.06 (m, 5H,  $SCH_2Ph$ -*H*), 3.81 (d,  $^2J_{HP}$  13.9 Hz, 2H,  $PCH_2$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100.0 MHz),  $\delta/ppm$ : 152.8 (d,  $^2J_{CP}$  39.6 Hz, PCCS), 133.0–127.8 (Ph-*C*), 125.4 (d,  $^1J_{CP}$  96.9 Hz,  $PC_{ipso}$ ), 37.2 (d,  $^1J_{CP}$  60.3 Hz,  $PCH_2$ ), 35.1 (d,  $^1J_{CP}$  214.3 Hz, PCCS).  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ , 81 MHz),  $\delta/ppm$ : –7.7. MS:  $EI^+$   $m/z$  332 ( $M^+$ ).

**Synthesis of  $[Tp^*W(CO)_3(\eta^1-Ph_2PC_2SbN)][PF_6]$  (5-PF<sub>6</sub>).** Solid  $[(C_5H_5)_2Fe][PF_6]$  (180 mg, 0.53 mmol) was added to a solution of  $[Tp^*W(CO)_3]$  (300 mg, 0.53 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml). After stirring for 5 min, a solution of alkyne **2** in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) was added dropwise and the resultant brown solution was stirred for 1 h. The solvent was removed in vacuo and the residue was recrystallized from  $CH_2Cl_2$ /diethyl ether (1:3). The brown supernatant containing  $[(C_5H_5)_2Fe]$  was discarded and the orange crystals, which were suitable for XRD, were collected. Yield: 68 % (376 mg, 0.36 mmol). Anal. Calcd. for  $C_{39}H_{39}BF_6N_6O_3P_2SW$ : C, 44.94; H, 3.75; N, 8.06. Found: C, 44.70; H, 3.74; N, 8.00.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta/ppm$ : two isomers: 7.89–7.84 (m, 4H, PPh-*H*), 7.60 (m, 8H, PPh-*H*), 7.47 (m, 2H, PPh-*H*), 7.34 (m, 6H, PPh-*H*), 7.26 (m, 6H,  $SCH_2Ph$ -*H*), 7.19–7.14 (m, 4H,  $SCH_2Ph$ -*H*), 6.02 (s, 4H, *CH*), 5.88 (s, 2H, *CH*), 4.50 (br, 2H, *BH*), 4.24 (s, 2H,  $SCH_2$ ), 4.10 (s, 2H,  $SCH_2$ ), 2.50 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.49 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.40 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.36 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.29 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.16 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.97 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz),  $\delta/ppm$ : two isomers 225.0 (d,  $^2J_{CP}$  = 33.5 Hz, WCO), 154.5, 153.1, 152.7, 151.8, 150.2, 149.4, 147.8, 147.8 (CCH<sub>3</sub>), 135.2, 135.0 ( $SCH_2Ph$ - $C_{ipso}$ ), 133.0, 132.3, (PPh- $C_{para}$ ), 132.2 (d,  $^1J_{CP}$  = 65.5 Hz, PPh- $C_{ipso}$ ), 132.1 (d,  $^1J_{CP}$  = 65.5 Hz, PPh- $C_{ipso}$ ), 129.4 (d,  $^2J_{CP}$  = 12.0 Hz, PPh- $C_{ortho}$ ), 129.3 (d,  $^2J_{CP}$  = 12.0 Hz, PPh- $C_{ortho}$ ), 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.5, 128.3 ( $SCH_2Ph$ -*C*), 112.9 (d,  $^2J_{CP}$  = 13.9 Hz, PCCS), 109.9, 109.0 (CH), 107.8 (br, PCCS), 86.9 (d,  $^1J_{CP}$  = 120.5 Hz, PCCS), 81.9 (d,  $^1J_{CP}$  = 112.2 Hz), 40.2, 40.5 ( $SCH_2$ ), 16.1, 15.9, 15.6, 15.2, 13.2, 13.1, 13.0, 12.9 ( $CH_3$ ).  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ , 81 MHz),  $\delta/ppm$ : –5.7, –9.0. IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2100 (m,  $C\equiv C$ ), 2050 (s, CO), 2036 (m, CO), 1968 (s, CO), 1946 (s, CO), 1923 (m, CO). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2103 (m,  $C\equiv C$ ), 2047, 1950 (s, CO). MS:  $ESI^+$   $m/z$  897 ( $M^+$ ).

**Synthesis of  $[Tp^*W(CO)_2(\eta^2-IC_2SbN)][PF_6]$  (6-PF<sub>6</sub>).** Solid  $[(C_5H_5)_2Fe][PF_6]$  (1.17 g, 3.54 mmol) was added to a solution of  $[Tp^*W(CO)_3]$  (2.00 g, 3.54 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (80 ml). After stirring for 5 min alkyne **3** was added and the resultant green solution was stirred for 12 h. The solvent was removed in vacuo and the residue was washed with diethyl ether (3x30 ml). Further purification was achieved by column chromatography on silica ( $CH_2Cl_2$ ). Yield: 65 % (2.20 g, 2.30 mmol). Single crystals of **6-PF<sub>6</sub>** suitable for XRD analysis were obtained by cooling a concentrated solution in THF to –25 °C. Anal. Calcd for  $C_{26}H_{29}BF_6N_6O_2PSW$ : C, 32.66; H, 3.06; N, 8.79. Found: C, 32.40; H, 3.12; N, 8.77.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta/ppm$ : 7.31–6.84 (m, 5H, Ph-*H*), 6.18 (s, 2H, *CH*), 6.10 (s, 1H, *CH*), 4.92 (s, 2H,  $SCH_2Ph$ ), 2.67 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.53 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.40 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.72 (s, 6H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta/ppm$ : 223.4 (SCC), 213.5 (WCO), 155.8, 152.8, 149.9, 147.2 (CCH<sub>3</sub>), 142.5 (SCC), 135.1 ( $C_{ipso}$ ), 129.1, 128.9, 128.2 (Ph-*C*), 109.2, 109.3, 108.0 (CH), 41.1 ( $SCH_2$ ), 16.0, 15.1, 13.3, 12.3 ( $CH_3$ ). IR (THF,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2056, 1984 (s, CO). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2056, 1982 (s, CO). MS:  $ESI^+$   $m/z$  811 ( $M^+$ ).

**Synthesis of  $[Tp^*W(CO)_2(\eta^2-HC_2SbN)][PF_6]$  (8-PF<sub>6</sub>).** Solid  $[(C_5H_5)_2Fe][PF_6]$  (1.17 g, 3.54 mmol) was added to a solution of  $[Tp^*W(CO)_3]$  (2.00 g, 3.54 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (80 ml). After stirring for 5 min alkyne **1** was added and the resultant green solution was stirred for 12 h. The solvent was removed in vacuo and the residue was washed with diethyl ether (3x30 ml). Further purification was achieved by recrystallization from  $CH_2Cl_2$ /diethyl ether (1:3). Yield: 82 % (2.40 g, 2.90 mmol). Anal. Calcd for  $C_{26}H_{30}BF_6N_6O_2PSW$ : C, 37.61; H, 3.64; N, 10.12. Found: C, 36.50; H, 3.66; N, 10.09.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta/ppm$ : 13.59 (s, 1H, CCH), 7.42–7.25 (m, 5H, Ph-*H*), 6.11 (s, 1H, *CH*), 5.99 (s, 2H, *CH*), 4.69 (s, 2H,  $SCH_2Ph$ ), 2.63 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.53 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.56 (s, 6H,

$CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta/ppm$ : 238.8 (SCCH), 204.9 (WCO), 213.4 (SCCH), 155.0, 151.8, 149.6, 146.7 (CCH<sub>3</sub>), 135.4 ( $C_{ipso}$ ), 129.5, 129.1, 128.2 (Ph-*C*), 109.9, 109.7, 108.4 (CH), 46.1 ( $SCH_2$ ), 16.2, 15.1, 13.1, 12.5 ( $CH_3$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2063, 1990 (s, CO). MS:  $ESI^+$   $m/z$  685 ( $M^+$ ).

**Synthesis of  $[Tp^*W(CO)(\eta^2-HC_2SbN)]$  (9).** A suspension of  $[nBu_4N]I$  (3 g, 8.12 mmol) in THF (70 ml) was poured in a flask containing solid 8-PF<sub>6</sub> (1.30 g, 1.56 mmol). The resulting blue-green suspension was stirred for 7 h, before the solvent was removed in vacuo. Subsequent column chromatography on silica ( $CH_2Cl_2$ /petrol ether 1:1) led to pure product as a blue solid. Yield: 41 % (500 mg, 0.64 mmol). Single crystals suitable for XRD analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **9** in  $CH_2Cl_2$ . Anal. Calcd for  $C_{25}H_{30}BIN_6OSW$ : C, 38.29; H, 3.86; N, 10.72; S, 4.09. Found: C, 38.51; H, 3.76; N, 10.69; S, 3.97.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz),  $\delta/ppm$ : major isomer (65 %) 12.07 (s, 1H, CCH<sub>anti</sub>), 7.40–7.17 (m, 5H, Ph-*H*), 6.10 (s, 1H, *CH*), 5.79 (s, 1H, *CH*), 5.62 (s, 1H, *CH*), 4.59 (m, 2H,  $SCH_2$ ), 2.79 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.61 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.53 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.39 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $CH_3$ ); minor isomer (35 %) 12.78 (s, 1H, CCH<sub>syn</sub>), 7.40–7.17 (m, 5H, Ph-*H*), 6.05 (s, 1H, *CH*), 5.80 (s, 1H, *CH*), 5.67 (s, 1H, *CH*), 4.22 (m, 2H,  $SCH_2$ ), 2.86 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.59 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.24 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 70 MHz),  $\delta/ppm$ : major isomer (65 %) 231.2 (WCO), 205.9 (SCCH<sub>anti</sub>), 201.2 (SCCH<sub>anti</sub>), 155.3, 155.0, 152.3, 145.4, 144.5, 143.5 (CCH<sub>3</sub>), 136.5 (Ph- $C_{ipso}$ ), 129.1 (Ph- $C_m$ ), 128.7 (Ph- $C_o$ ), 127.6 (Ph- $C_p$ ), 108.5, 108.2, 107.3 (CH), 44.1 ( $SCH_2$ ), 18.6, 18.3, 16.1, 12.8, 12.6, 12.6 ( $CH_3$ ); minor isomer (35 %) 234.0 (WCO), 205.9 (SCCH<sub>anti</sub>), 193.1 (SCCH<sub>anti</sub>), 155.6, 155.0, 148.3, 144.8, 144.5, 143.8 (CCH<sub>3</sub>), 136.8 (Ph- $C_{ipso}$ ), 129.1 (Ph- $C_m$ ), 128.7 (Ph- $C_o$ ), 127.6 (Ph- $C_p$ ), 108.4, 108.2, 107.0 (CH), 44.0 ( $SCH_2$ ), 20.0, 18.4, 15.4, 12.9, 12.7, 12.6 ( $CH_3$ ). IR (THF,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 1919 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 1909 (s, CO).

**Synthesis of  $[Tp^*W(CO)(\eta^2-Ph_2PC_2SbN)]$  (10).** A solution of **9** (300 mg, 0.38 mmol) in THF (30 ml) was cooled down to –80 °C and stirred for 10 min. *n*-Butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 225  $\mu$ L, 0.58 mmol) was added dropwise and the solution immediately turning black was stirred for 30 min at –80 °C. Pure ClPPH<sub>2</sub> (120  $\mu$ L, 0.65 mmol) was added dropwise causing a color change to bright green. The solution was allowed to reach rt. and stirred for additional 3 h. After removing the solvent in vacuo, the residue was chromatographed on silica (toluene) and a green band was collected. Yield: 78 % (288 mg, 0.29 mmol). Single crystals suitable for XRD analysis were obtained by layering a concentrated solution of **10** in  $CH_2Cl_2$  with the tenfold volume of *n*-pentane. Anal. Calcd for  $C_{37}H_{39}BIN_6OPSW$ : C, 45.89; H, 4.06; N, 8.68; S, 3.31. Found: C, 45.02; H, 4.02; N, 8.23; S, 2.88.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz),  $\delta/ppm$ : major isomer (55 %) 7.55–6.65 (m, 15H, Ph-*H*), 6.01 (s, 1H, *CH*), 5.78 (s, 1H, *CH*), 5.77 (s, 1H, *CH*), 4.64 (m, 2H,  $SCH_2$ ), 2.76 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.57 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.75 (s, 3H,  $CH_3$ ); minor isomer (45 %) 8.11 (m, 2H, Ph-*H*), 7.55–6.65 (m, 13H, Ph-*H*), 5.91 (s, 1H, *CH*), 5.75 (s, 1H, *CH*), 5.21 (s, 1H, *CH*), 3.47 (m, 1H,  $SCH_2$ ), 2.81 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.67 (m, 1H,  $SCH_2$ ), 2.62 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.40 (d,  $J_{PH}$  0.57 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.76 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 70 MHz),  $\delta/ppm$ : both isomers 237.0 (d,  $^3J_{CP}$  = 3.08 Hz, CO), 236.0 (d,  $^3J_{CP}$  = 5.39 Hz, CO), 213.6 (d,  $^2J_{CP}$  = 6.94 Hz, PCCS), 207.0 (br, SCCP), 206.5 (d,  $^1J_{CP}$  = 62.42 Hz, PCCS), 198.5 (d,  $^1J_{CP}$  = 45.47 Hz, SCCP), 155.4, 155.4, 154.9, 154.9, 152.0 (CCH<sub>3</sub>), 151.17 (d,  $J_{PC}$  1.54 Hz, CCH<sub>3</sub>), 145.5, 145.1, 144.5, 144.4, 144.0, 143.2 (CCH<sub>3</sub>), 137.6, 137.4, 137.2, 137.2 ( $C_{ipso}$ ), 136.9, 136.5 (4 C, Ph-*C*), 136.0, 135.9 ( $C_{ipso}$ ), 134.4–127.3 (26 C, Ph-*C*), 108.3, 108.3, 108.1, 108.1, 107.8, 107.1 (CCH<sub>3</sub>), 41.8, 40.2 ( $SCH_2Ph$ ), 20.4, 20.2, 19.2, 18.9, 18.8, 16.6, 16.5, 16.1, 12.8, 12.7, 12.5, 12.4 ( $CH_3$ ).  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ , 121 MHz),  $\delta/ppm$ : minor isomer (45 %) 18.3, major isomer (55 %) 18.0. IR (THF,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 1923 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 1909 (s, CO).

**Synthesis of  $[Tp^*(CO)(I)W(\mu-\eta^2-\kappa^2-Ph_2PC_2S)Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)]$  (13ab).** Solid  $[(C_5H_5)(PPh_3)Ru(NCMe)_2][PF_6]$  (69.7 mg, 0.11 mmol) was added to a solution of **10** (103 mg,



0.11 mmol) in THF (10 ml). The green solution gradually turned yellow and was stirred for 12 h. After storing the solution for 3 h at  $-40^{\circ}\text{C}$  solid  $\text{KC}_8$  (17.2 mg, 0.13 mmol) was added leading to a dark brown suspension, which was further stirred for 24 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo and the residue was chromatographed on silica ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /petrol ether 2:1). A red and a purple band were collected giving two isomeric forms of **13** in good purity. Yield 41 % (30 mg red product (**13a**) and 27 mg purple product (**13b**), 0.05 mmol). By heating the mixture before the chromatography step to reflux, **13a** can be converted into **13b** giving a much higher yield for **13b**. Single crystals of **13a** and **13b** suitable for XRD analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of isomeric pure material in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{BIN}_6\text{OP}_2\text{RuSW}^*\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_{3.5}$  (3.5 THF): C, 51.77; H, 4.96; N, 5.41; S, 2.06. Found: C, 51.81; H, 4.86; N, 5.40; S, 1.51.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **13a** 7.43-7.27 (m, 13H, Ph-*H*), 7.11 (m, 2H, Ph-*H*), 6.87 (m, 8H, Ph-*H*), 6.56 (m, 2H, Ph-*H*), 5.73 (s, 1H, CH), 5.73 (s, superimposed, 1H, CH), 5.68 (s, 1H, CH), 4.04 (s, 5H, Cp-*H*), 2.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); **13b** 7.35-7.30 (m, 2H, Ph-*H*), 7.25-6.94 (m, 8H, Ph-*H*), 6.93-6.75 (m, 15H, Ph-*H*), 5.89 (s, 1H, CH), 5.63 (s, 1H, CH), 5.38 (s, 1H, CH), 4.11 (s, 5H, Cp-*H*), 2.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 70 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **13a** 250.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21.80$  Hz, PCCS), 230.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.17$  Hz, CO), 223.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12.72$  Hz, PCCS), 156.2, 155.3, 145.3, 143.9, 143.4 (CCH $_3$ ), 142.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 41.61$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 138.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 39.30$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 134.0-126.6 (28 C, Ph-C), 108.0, 107.9, 107.6 (CH), 82.3 (pt,  $^2J_{\text{CP}} = 1.93$  Hz, Cp-C), 19.5, 18.8, 16.6, 12.8, 12.7, 12.7 (CH $_3$ ); **13b** 248.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.72$  Hz, PCCS), 227.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.17$  Hz, CO), 220.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 14.64$  Hz, PCCS), 160.3, 156.8, 154.7, 146.3, 144.0, 143.3 (CCH $_3$ ), 140.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 40.07$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 136.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 34.68$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 134.0-127.2 (28 C, Ph-C), 109.7, 108.2, 107.6 (CH), 82.4 (pt,  $^2J_{\text{CP}} = 2.31$  Hz, Cp-C), 18.9, 18.6, 15.8, 12.9, 12.9, 12.8 (CH $_3$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **13a** 51.6 (d,  $J_{\text{PP}} = 41.61$  Hz, PPh $_3$ ), 48.3 (d,  $J_{\text{PP}} = 41.61$  Hz, PCCS); **13b** 70.3 (d,  $J_{\text{PP}} = 43.60$  Hz, PCCS), 53.6 (d,  $J_{\text{PP}} = 43.60$  Hz, PPh $_3$ ). IR (**13a** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1903 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1891 (s, CO); **13b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1907 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1901 (s, CO).

**Synthesis of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]$  (**14ab**).** A solution of **10** (300 mg, 0.31 mmol) in THF (5 ml) was added to a solution of  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)\text{Ru}(\text{NCMe})_2][\text{PF}_6]$  (162.5 mg, 0.31 mmol) in THF (25 ml). The yellow solution gradually turned brown and was stirred for 12 h. After storing the solution for 3 h at  $-40^{\circ}\text{C}$  solid  $\text{KC}_8$  (54.5 mg, 0.40 mmol) was added leading to a dark brown suspension, which was further stirred for 24 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo and the residue was chromatographed on silica ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). A red band was collected giving a mixture of **14a** and **14b**. Yield 24 % (85 mg), 0.07 mmol. Single crystals of **14a** suitable for XRD analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **14ab** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{BIN}_6\text{OP}_2\text{RuSW}^*\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 42.91; H, 3.84; N, 7.78; S, 2.55. Found: C, 43.21; H, 3.88; N, 7.80; S, 2.23.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **14a** 7.35-6.88 (m, 13H, Ph-*H* and  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ ), 5.75 (s, 1H, CH), 5.69 (s, 1H, CH), 5.66 (s, 1H, CH), 4.70 (s, 5H, superimposed, Cp-*H*), 2.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ ), 1.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); **14b** 7.35-6.88 (m, 13H, Ph-*H* and  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ ), 5.81 (s, 1H, CH), 5.70 (s, 1H, CH), 5.12 (s, 1H, CH), 4.70 (s, 5H, Cp-*H*), 2.79 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **14a** 251.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.23$  Hz, PCCS), 229.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.15$  Hz, CO), 222.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.15$  Hz, PCCS), 172.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.92$  Hz,  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 156.0, 155.5, 154.4, 144.9, 144.0, 143.4 (CCH $_3$ ), 136.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 35.69$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 135.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 34.45$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 134.5, 134.5 (superimposed,  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 134.3-126.1 (13 C, Ph-C and  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 108.1, 107.7, 107.5 (CH), 82.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.46$  Hz, Cp-C), 19.7 (CNC $_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 18.8, 18.2 (superimposed), 16.6, 12.8, 12.8 (superimposed), 12.7 (CH $_3$ ); **14b** 250.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.23$  Hz, PCCS),

228.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.15$  Hz, CO), 219.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.15$  Hz, PCCS), 174.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 23.38$  Hz,  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 156.1, 155.9, 155.1, 144.8, 143.9, 143.6 (CCH $_3$ ), 140.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 36.92$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 134.1, 134.1 (superimposed,  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 133.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 49.22$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 134.3-126.1 (13 C, Ph-C and  $\text{CNC}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 107.9, 107.9 (superimposed), 107.4 (CH), 83.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.46$  Hz, Cp-C), 18.7 (CH $_3$ ), 18.3 (CNC $_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_3$ ), 18.2, 15.6, 12.8, 12.7, 12.5 (CH $_3$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : **14b** 63.4 (s, PPh $_2$ ); **14a** 58.2 (s, PPh $_2$ ). IR (**14ab** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2060 (s, CN), 1904 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2038 (s, CN), 1899 (s, CO).

**Synthesis of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$  (**15-PF<sub>6</sub>**).** A solution of  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{NCMe})_2][\text{PF}_6]$  (61.1 mg, 0.09 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) was added to a solution of **11** (100 mg, 0.09 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml). The resulting dark green solution slowly turned brown. After stirring for 3 days the solvent was removed in vacuo and the residue was washed with toluene (2x 5 ml). Recrystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and *n*-pentane led to a green microcrystalline material. Yield 36 % (53 mg, 0.03 mmol). Single crystals suitable for XRD analysis were obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **14-PF<sub>6</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{BF}_6\text{IN}_6\text{OP}_4\text{RuW}^*\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_4$  (2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ): C, 47.72; H, 4.48; N, 4.45. Found: C, 47.27; H, 4.37; N, 4.21.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : 8.58 (m, 2H, Ph-*H*), 7.92-6.94 (m, 27H, Ph-*H*), 6.72 (m, 2H, Ph-*H*), 6.44 (m, 2H, Ph-*H*), 6.11 (m, 2H, Ph-*H*), 4.33 (s, 5H, Cp-*H*), 2.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : 226.5 (br. m, CO), alkyne carbons could not be detected because of their  $J_{\text{CP}}$  coupling pattern and general solubility problems, 155.5, 154.0, 152.7, 148.6, 142.9, 142.7 (CCH $_3$ ), 137.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 39.96$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 137.3-128.5 ( $\text{PC}_{\text{ipso}}$ , Ph-C), 115.1, 114.4, 113.8 (CCH $_3$ ), 87.0 (br. Cp-C), 21.1, 17.6, 13.7, 12.0, 11.6, 11.2, 8.9, 8.7, 8.5 (CH $_3$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 121 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : 65.1 (pt,  $J_{\text{PP}} = 31.21$  Hz, PCCP), 56.4 (pt,  $J_{\text{PP}} = 31.21$  Hz, PCCP), 39.9 (pt,  $J_{\text{PP}} = 31.21$  Hz, PPh $_3$ ), -144.5 (sept.,  $^1J_{\text{PF}} = 712.65$  Hz,  $\text{PF}_6$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1993 (w,  $\text{CO}_{90^\circ}$ ), 1949 (s, CO). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1951 (s, CO). MS: ESI $^+$ :  $m/z$  1501 ( $\text{M}^+$ ).

**Synthesis of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$  (**13a-BF<sub>4</sub>**).** To a flask containing isomeric pure, purple **13a** (20.0 mg, 0.015 mmol) and  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$  (4.8 mg, 0.015 mmol) was added  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml). The dark red solution turned immediately green. The solvent was removed at  $-40^{\circ}\text{C}$  in vacuo and the residue was washed with diethyl ether (3x 5 ml). Yield 64 % (13.7 mg). The product decomposes easily at ambient temperatures when kept in solution. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2058 (s, CO).

**Synthesis of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})(\text{I})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$  (**13b-BF<sub>4</sub>**).** To a flask containing isomeric pure, purple **13b** (14.6 mg, 0.01 mmol) and  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$  (3.5 mg, 0.01 mmol) was added  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml). The purple solution turned immediately green. After stirring for 5 min the solvent was removed in vacuo and the residue was washed with diethyl ether (3x 5 ml). Yield 73 % (11.2 mg). The product decomposes easily at ambient temperatures when kept in solution. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1935 (s, CO).

**Oxidation of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$  (**14**).** To a solution of **14ab** (20 mg, 0.02 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$  (5.4 mg, 0.02 mmol). The red solution turned immediately green. Monitoring by IR spectroscopy was immediately started detecting fast decomposition. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2072 (br, CO and CN superimpose).

**Oxidation of  $[\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$  (**13-PF<sub>6</sub>**).** To a cooled ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) solution of **15-PF<sub>6</sub>** (28 mg, 0.02 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-4)_3][\text{BF}_4]$  (10 mg, 0.02 mmol). The green solution turned immediately wine red. Monitoring by IR spectroscopy was immediately started detecting fast decomposition. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2085 (s, CO).

## ASSOCIATED CONTENT

Support Information is available. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: wolfram.seidel@uni-rostock.de.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Dr. Dirk Hollmann for measuring the EPR spectra.

## REFERENCES

- (1) (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–834; (b) McCleverty, J. A.; Ward, M. D. The Role of Bridging Ligands in Controlling Electronic and Magnetic Properties in Polynuclear Complexes. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842–851; (c) Wheatley, N.; Kalk, P. Structure and Reactivity of Early–Late Heterobimetallic Complexes. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379–3420; (d) Cecccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbon bridges. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683–724; (e) Aguirre-Etcheverry, P.; O'Hare, D. Electronic Communication through Unsaturated Hydrocarbon Bridges in Homobimetallic Organometallic Complexes. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4839–4864.
- (2) (a) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422; (b) Kaim, W.; Klein, A.; Glöckle, M. Exploration of Mixed-Valence Chemistry: Inventing New Analogues of the Creutz-Taube Ion. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755–763; (c) Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. The Localized-to-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2686; (d) Ward, M. D.; McCleverty, J. A. Non-innocent behaviour in mononuclear and polynuclear complexes: Consequences for redox and electronic spectroscopic properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288; (e) Kaim, W.; Lahiri, G. K. Unconventional Mixed-Valent Complexes of Ruthenium and Osmium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778–1796.
- (3) (a) Gütllich, P.; Dei, A. Valence Tautomeric Interconversion in Transition Metal 1,2-Benzoquinone Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2734–2736; (b) Evangelio, E.; Ruiz-Molina, D. Valence Tautomerism: New Challenges for Electroactive Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2957–2971; (c) Chaudhuri, P.; Hess, M.; Hildenbrand, K.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Ligand-Based Redox Isomers of  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_2)_2]$ : Molecular and Electronic Structures of a Diamagnetic Green and a Paramagnetic Red Form. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2781–2790; (d) Kaim, W.; Wanner, M.; Knödler, A.; Zális, S. Copper complexes with non-innocent ligands: Probing  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{catecholato-Cu}^{\text{I}}/o\text{-semiquinonato}$  redox isomer equilibria with EPR spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163–172; (e) Larin, G. M.; Stromnova, T. A.; Orlova, S. T. ESR spectra of paramagnetic palladium complexes. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1798–1803; (f) Puschmann, F. F.; Harmer, J.; Stein, D.; Rüggeger, H.; Bruin, B. de; Grützmacher, H. Electromeric Rhodium Radical Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 385–389; (g) Fedushkin, I. L.; Maslova, O. V.; Morozov, A. G.; Dechert, S.; Demeshko, S.; Meyer, F. Genuine Redox Isomerism in a Rare-Earth-Metal Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10584–10587.
- (4) Seidel, W. W.; Schaffrath, M.; Pape, T. Can Acetylenedithiolate Act as a Tetradentate Bridging Ligand? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798–7800.
- (5) Adams, C. J.; Connelly, N. G.; Oganusorn, S. The effect of redox-active cyanomanganese(I) ligands on intramolecular electron transfer to, and alkyne alignment in,  $\text{M}(\text{CO})(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{Tp}'$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  or  $\text{W}$ ) units. *Dalton Trans.* **2009**, 3062–3073.
- (6) (a) Cotton, F. A.; Roth, W. J. Reactions of tert-butyl isocyanide with a binuclear niobium(III) compound. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3734–3735; (b) Cotton, F. A.; Duraj, S. A.; Roth, W. J. Reactions of dinuclear niobium(III) and tantalum(III) compounds with alkyl isocyanides to give dinuclear products with dimerized isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6987–6993; (c) Lentz, D.; Brüd-gam, I.; Hartl, H.  $\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{C}=\text{NCF}_3$ , a New Bridge Ligand: Formation by CC Linkage of Two  $\text{CF}_3\text{NC}$ - Ligands and Cleavage of a  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 525–526.
- (7) (a) Nickel, T. M.; Yau, S. Y. W.; Went, M. J. A new chelating ligand: co-ordination chemistry of  $[\text{W}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 775–776; (b) Powell, A. K.; Went, M. J. Phosphorus donor chemistry of  $[\text{W}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 439–445.
- (8) (a) Seidel, W. W.; Schaffrath, M.; Pape, T. Acetylenedithiolate: alkyne complex formation renders it a dithiolate chelate ligand. *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000; (b) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Radius, U.; Schaffrath, M.; Pape, T. On the Prospects of Polynuclear Complexes with Acetylenedithiolate Bridging Units. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629; (c) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Hupka, F.; Weigand, J. J. Acetylenedithiolate as directional bridging ligand in cobalt(I) alkyne platinum dithiolate bimetallic complexes. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 624–631; (d) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Hughes, S. R.; Hupka, F.; Villinger, A. Ethenedithione ( $\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ ): Trapping and Isomerization in a Cobalt Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12617–12620; (e) Seidel, W. W.; Dachtler, W.; Semmler, J.; Tänzler, M.; Folk, M.; Villinger, A. Acetylene Dithiolate Linking up the  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{CN})]$  Moiety with  $\text{Ru}^{\text{II}}$  or  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 14702–14711; (f) Altenburger, K.; Semmler, J.; Arndt, P.; Spannen-berg, A.; Meel, M. J.; Villinger, A.; Seidel, W. W.; Rosenthal, U. Examples of Different Reactions of Benzylsulfanyl-Substituted Alkynes with Selected Complexes of TiII and CoI. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4258–4267.
- (9) Rügger, J.; Timmermann, C.; Villinger, A.; Hinz, A.; Hollmann, D.; Seidel, W. W. Minimalistic Ditopic Ligands: An  $\alpha\text{-S,N}$ -Donor-Substituted Alkyne as Effective Intermetallic Conjugation Linker. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 11191–11195.
- (10) (a) Bechthold, H.-C.; Rehder, D. The coordinative properties of *cis/trans*-1,4-diphosphabutene and 1,4-diphosphabutene in carbonyl-vanadium compounds. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 331–339; (b) Ward, B. C.; Templeton, J. L. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Alkynes as Four-Electron Donor Ligands in Monomeric Tungsten(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1532–1538; (c) Rodewald, D.; Schulzke, C.; Rehder, D. Alkyne-niobium(I) complexes with functionalized alkynes: synthesis, structure and reactivity. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 29–35; (d) Haehnel, M.; Hansen, S.; Schubert, K.; Arndt, P.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Rosenthal, U. Synthesis, Characterization and Reactivity of Group 4 Metallocene Bis(diphenylphosphino)acetylene Complexes—A Reactivity and Bonding Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17556–17565; (e) Oberhauser, W.; Bachmann, C.; Stampfl, T.; Brüggeller, P. Binuclear palladium(II), platinum(II) and platinum(IV) complexes containing 1,2-bis (diphenylphosphino)acetylene: different orientations of the diphosphine-bridges due to metal-phosphorus  $\sigma\pi$ - $\sigma\pi$  back bonding. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 223–234; (f) Hong, F.-E.; Huang, Y.-C.; Wang, S.-L.; Liao, F.-L. Preparation of a new cobalt-containing diphosphine ligand and its reaction towards dicobalt octacarbonyl; X-ray crystal structure of  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_2\{\mu\text{-P,P-P}(\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6\}]$ . *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 450–452; (g) Hong, F.-E.; Chang, Y.-C.; Chang, R.-E.; Chen, S.-C.; Ko, B.-T. Bis(diphenylphosphino)acetylene as Bifunctional Ligand in Dicobalt Carbonyl Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 961–967; (h) Hong, F.-E.; Chang, C.-P.; Chang, Y.-C. Synthesis and structural characterization of novel palladium complexes chelated by bulky cobalt-containing phosphine ligands: unusual palladium-cobalt bond formation. *Dalton Trans.* **2003**, 3892–3897; (i) Hong, F.-E.; Chang, Y.-C.; Chang, C.-P.; Huang, Y.-L. Preparation and NMR studies of cobalt-containing diphosphine ligand chelated W, Ru, Au and Pd



- complexes: Suzuki cross-coupling reactions and carbonylation catalyzed by the Pd complex. *Dalton Trans.* **2004**, 157–165; (j) Sevilano, P.; Koenig, S.; Himmel, D.; Fuhr, O.; Fenske, D. Cobalt Chalcogenide Clusters. Synthesis, Characterization and DFT Calculations of  $[\text{Co}_4\text{Se}_2(\text{CO})_{10}]$  and  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$ . Crystal Structure of  $[\text{Co}_8\text{Se}_4(\text{CO})_{16}(\mu\text{-dppa})_2]$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2236–2240; (k) Sevilano, P.; Fuhr, O.; Fenske, D. Synthese und Struktur von  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_5(\text{dppa})_4\{\text{Co}_2(\text{CO})_5\}_4]$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1783–1786.
- (11) (a) Helmdach, K.; Ludwig, S.; Villinger, A.; Hollmann, D.; Kösters, J.; Seidel, W. W. Open Shell Bisphosphane. *manuscript submitted* **2017**; (b) Helmdach, K.; Doerk, S.; Villinger, A.; Seidel, W. W. Pt(II) activates rotation of asymmetric  $\alpha$ -P,P'-donor alkynes bound in a rigid tungsten coordination sphere. *manuscript submitted* **2017**.
- (12) (a) Lam, C. T.; Corfield, P. W. R.; Lippard, S. J. Reductive coupling of adjacent ligands in a seven-coordinate molybdenum(II) isocyanide complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 617–618; (b) Dewan, J. C.; Giandomenico, C. M.; Lippard, S. J. Higher Coordinate Cyanide and Isocyanide Complexes. Part 12. Dealkylation and Reductive Coupling of *tert*-Butyl Isocyanide Ligands in Heptakis(*tert*-butyl isocyanide)molybdenum(II). Structure of Seven-Coordinate Cyanotetrakis(*tert*-butyl isocyanide)((N,N'-di-*tert*-butyldiamino)acetylene)molybdenum(II) Tetraphenylborate. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4069–4074; (c) Giandomenico, C. M.; Lam, C. T.; Lippard, S. J. Higher Coordinate Cyanide and Isocyanide Complexes. 15. Reductive Coupling of Coordinated Alkyl Isocyanides in Seven-Coordinate Molybdenum(II) and Tungsten(II) Complexes. Removal of the Coupled Ligand as an Oxamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1263–1271; (d) Chisholm, M. H.; Ho, D.; Huffman, J. C.; Marchant, N. S. Reactions between certain trialkoxytungsten alkylidyne complexes and carbon monoxide. Competitive carbon-carbon bond formation leading to alkyne or ketenyl complexes. *Organometallics* **1989**, 8, 1626–1636; (e) Filippou, A. C. Proton-induced coupling of a *tert*-butylisocyanide with a diethylaminocarbyne to yield an alkyne ligand at a single tungsten center. *Polyhedron* **1990**, 9, 727–738; (f) Filippou, A. C.; Grünleiner, W.; Völkl, C.; Kiprof, P. Metal-Centered Coupling of Two Carbyne Ligands To Form an Alkyne Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1167–1169; (g) Filippou, A. C.; Völkl, C.; Grünleiner, W.; Kiprof, P. Carbyne-carbyne coupling at a single metal center. Synthesis structure of bis(diethylamino)acetylene complexes of molybdenum(II) and tungsten(II). *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 201–223; (h) da Silva, J. J.; Pellinghelli, M. A.; Pombeiro, A. J.; Richards, R. L.; Tiripicchio, A.; Wang, Y. Aminocarbyne coupling reactions leading to the bis(amino)acetylene complexes  $\text{trans}[\text{M}(\eta^2\text{-MeHNC}\equiv\text{CNHMe})\text{-(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2][\text{BF}_4]$  (M = Mo or W) and cleavage of the acetylenic-triple bond: A reformulation and X-ray structure of the Mo compound. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, C8–C10; (i) Wang, Y.; Da Silva, Joao J. R. Frausto; Pombeiro, A. J. L.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A.; Henderson, R. A.; Richards, R. L. Aminocarbyne Coupling Reactions at  $\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (M = Mo or W) Sites. Synthesis and Properties of the Diaminoacetylene Complexes  $\text{trans}[\text{MX}(\eta^2\text{-MeHNC}\equiv\text{CNHMe})\text{-(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{A}$  (X = F, Cl or  $\text{ClO}_4$ ; A =  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{HCl}_2$  or  $\text{ClO}_4$ ) and of their Di(aminocarbyne)-type Precursors. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1183–1191; (j) Henderson, R. A.; Pombeiro, A. J. L.; Richards, R. L.; Da Silva, Joao J. R. Frausto; Wang, Y. Aminocarbyne coupling reactions at  $\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (M = Mo or W) sites. Detailed mechanistic studies on the protonation of co-ordinated isocyanides and coupling of ligands in  $\text{trans}[\text{M}(\text{CNR})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  (R =  $\text{Bu}^t$  or Me). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1193–1199; (k) Filippou, A. C.; Lungwitz, B.; Kociok-Köhn, G. Intramolecular Carbyne–Isocyanide Coupling to an Alkyne Ligand at a d4 Tungsten Center. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1905–1910; (l) Filippou, A. C.; Rosenauer, T. A Reaction Pathway of  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  with Alkynes via Ferrabicyclobutenones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2393–2396; (m) Àrias, Ò.; Petrov, A. R.; Bannenberg, T.; Altenburger, K.; Arndt, P.; Jones, P. G.; Rosenthal, U.; Tamm, M. Titanocene and Zirconocene Complexes with Diaminoacetylenes: Formation of Unusual Metallocycles and Fulvene Complexes. *Organometallics* **2014**, 33, 1774–1786.
- (13) Seidel, W. W.; Meel, M. J.; Schaffrath, M.; Pape, T. In Pursuit of an Acetylenedithiolate Synthesis. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 3526–3532.
- (14) (a) Bestmann, H. J. Phosphacumulene Ylides and Phosphaallene Ylides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 349–364; (b) Daly, J. J. The crystal and molecular structure of triphenylphosphoranylideneethio- keten. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1913–1917; (c) Bestmann, H. J.; Sandmeier, D. Kumulierte Ylide, VI. Eine neue Synthese des (Triphenylphosphoranylidene)ketens, seines Thioanalogen und stabiler Propadienyldientriphenylphosphorane. *Chem. Ber.* **1980**, 113, 274–277.
- (15) Feng, S. G.; Gamble, A. S.; Philipp, C. C.; White, P. S.; Templeton, J. L. Synthesis and Characterization of Chiral (Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato)tungsten(II) Alkyne Complexes. *Organometallics* **1991**, 10, 3504–3512.
- (16) Philipp, C. C.; White, P. S.; Templeton, J. L. Seven-Coordinate Tungsten(II) Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate Tricarbonyl Phosphine Complexes with a Capped Octahedral Geometry. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3825–3830.
- (17) (a) Collins, M. A.; Feng, S. G.; White, P. A.; Templeton, J. L. Diastereoselective Reactions of Tungsten  $\eta^2$ -Propargyl Complexes with Alkyl Halides and Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3771–3775; (b) Wells, M. B.; White, P. S.; Templeton, J. L. Cyclization Reactions of Coordinated Alkynes in Tungsten(II) Complexes. *Organometallics* **1997**, 16, 1857–1864; (c) Wells, M. B.; McConathy, J. E.; White, P. S.; Templeton, J. L. Regioselective and Stereoselective Reactions of 2-Butyne Bound to a Resolved Chiral Tungsten(II) Center. *Organometallics* **2002**, 21, 5007–5020; (d) Zagermann, J.; Merz, K.; Metzler-Nolte, N. Labeling of Peptides with Halocarbonyl-tungsten Complexes Containing Functional  $\eta^2$ -Alkynyl Ligands. *Organometallics* **2009**, 28, 5090–5095.
- (18) (a) Seidel, W. W.; Ibarra Arias, M. D.; Schaffrath, M.; Bergander, K. A neutral tungsten- $\eta^2$ -alkyne-1-thio ligand forming a homoleptic Werner type complex with Cu(I). *Dalton Trans.* **2004**, 2053–2054; (b) Seidel, W. W.; Ibarra Arias, M. D.; Schaffrath, M.; Jahnke, M. C.; Hepp, A.; Pape, T. Molybdenum and Tungsten  $\eta^2$ -Alkyne-1-thio Complexes Acting as Sulfur Donors in Homoleptic Werner Type Complexes with Nickel(II) and Palladium(II). *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4791–4800; (c) Seidel, W. W.; Sánchez, B. L.; Meel, M. J.; Hepp, A.; Pape, T. Electronic Control of the Rotational Barrier in  $\eta^2$ -Alkyne-1-thio Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 936–943.
- (19) (a) M. Bartlett, I.; Carlton, S. G.; Connelly, N.; J. Harding, D.; D. Hayward, O.; Guy Orpen, A.; D. Ray, C.; H. Rieger, P. Structure and bonding in the  $d^4/d^3$  alkyne redox pairs  $[\text{WX}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})\text{Tp}]^z$  (X = F, Cl, Br and I; z = 0 and 1): Halide stabilisation of electron deficient metal alkyne complexes. *Chem. Commun.* **1999**, 2403–2404; (b) Adams, C. J.; Bartlett, I. M.; Carlton, S.; Connelly, N. G.; Harding, D. J.; Hayward, O. D.; Orpen, A. G.; Patron, E.; Ray, C. D.; Rieger, P. H. The  $d^4/d^3$  redox pairs  $[\text{MX}(\text{CO})(\eta\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{Tp}]^z$  (z = 0 and 1): structural consequences of electron transfer and implications for the inverse halide order. *Dalton Trans.* **2007**, 62–72.
- (20) (a) Rømrning, C.; Smith, K.-T.; Tilset, M. Oxidation of ruthenium hydrides ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$ )  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{H}$  (R = H, *t*Bu,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CTol}_3$ ). X-ray crystal structure determination of ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CTol}_3)$ ) $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{H}$  and an electrochemical study of its stable cation radical. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 259, 281–290; (b) Grapperhaus, C. A.; Poturovic, S. Electrochemical Investigations of the  $[\text{Tris}(2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{thiaphenolato})\text{ruthenate(II)}]$  Monoanion Reveal Metal- and Ligand-Centered Events: Radical, Reactivity, and Rate. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3292–3298; (c) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C. Di- and Trivalent Ruthenium Complexes of Chelating, Anionic N-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* **2004**, 23, 2519–2521; (d) Poturovic, S.; Mashuta, M. S.; Grapperhaus, C. A. Carbon–Sulfur Bond Formation between a Ruthenium-Coordinated Thiyl Radical and Methyl Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1883–1887; (e) Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. Iron versus Ruthenium: Dramatic Changes in Electronic Structure Result from Replacement of One Fe by Ru in  $[\{\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}\}\text{-CC-CC-}\{\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}^*\}]^{n+}$  (n = 0, 1, 2). *Organometallics* **2005**, 24, 3864–

- 3881; (f) Grapperhaus, C. A.; Venna, K. B.; Mashuta, M. S. Carbon–Sulfur Bond Formation via Alkene Addition to an Oxidized Ruthenium Thiolate. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8044–8050; (g) Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. Bonding and Substituent Effects in Electron-Rich Mononuclear Ruthenium  $\sigma$ -Arylacetylides of the Formula  $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}:\text{C})\text{-1,4-(C}_6\text{H}_4\text{X})][\text{PF}_6]_n$  ( $n = 0, 1$ ;  $\text{X} = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{F}, \text{H}, \text{OMe}, \text{NH}_2$ ). *Organometallics* **2006**, *25*, 649–665.
- (21) Spalek, T.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Application of the Genetic Algorithm Joint with the Powell Method to Nonlinear Least-Squares Fitting of Powder EPR Spectra. *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 18–29.
- (22) (a) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; (b) Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- (23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (24) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (25) (a) Becke, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529; (b) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (26) (a) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; (b) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Ab initio* energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441; (c) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
- (27) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (28) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- (29) Bandlish, B. K.; Shine, H. J. Ion radicals. 37. Preparation and Isolation of Cation Radical Tetrafluoroborates by the Use of Nitrosonium Tetrafluoroborate. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 561–563.
- (30) Rüba, E.; Simanko, W.; Mauthner, K.; Soldouzi, K. M.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.  $[\text{RuCp}(\text{PR}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cy}$ ). Convenient Precursors for Mixed Ruthenium(II) and Ruthenium(IV) Half-Sandwich Complexes. *Organometallics* **1999**, *18*, 3843–3850.

## Electronic Supplementary Information (ESI)

# On the pursuit of a P,S substituted alkyne as a bifunctional bridging ligand for heterobinuclear complexes with tungsten and ruthenium

Kai Helmdach, Stephan Ludwig, Woldemar Dachtler, Alexander Villinger and Wolfram W. Seidel\*

Institut für Chemie, Universität Rostock,  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

### 1. Content

2.	Crystallographic Details.....	2
3.	Crystal Structure of 6-PF <sub>6</sub> .....	4
4.	Crystal Structure of 13a .....	4
5.	Crystal Structure of 14a .....	5
6.	Crystal Structure of 15-PF <sub>6</sub> .....	5
7.	CV Measurements.....	6
8.	EPR Spectra .....	7
9.	DFT Calculations.....	8

## 2. Crystallographic Details

**Table S1.** Crystallographic details for **2**, **4**, **5-PF<sub>6</sub>**, **6-PF<sub>6</sub>** and **9**.

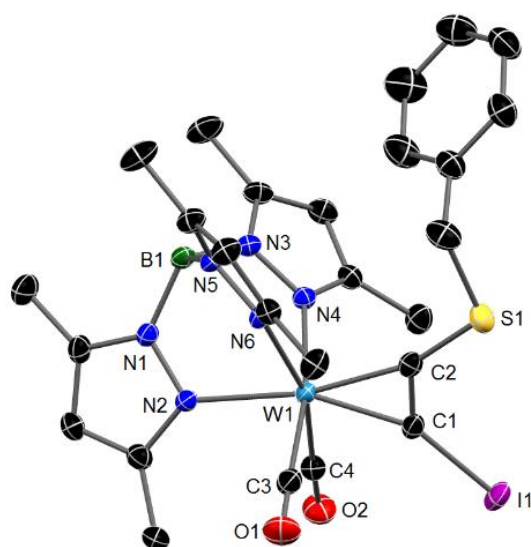
compound	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5-PF<sub>6</sub></b>	<b>6-PF<sub>6</sub>•2THF</b>	<b>9</b>
empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> PS	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> PS	C <sub>39</sub> H <sub>39</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> SW	C <sub>34</sub> H <sub>45</sub> BF <sub>6</sub> I N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PSW	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> BIN <sub>6</sub> OSW
fw (g mol <sup>-1</sup> )	332.38	332.38	1042.42	1100.35	784.17
cryst syst	monoclinic	hexagonal	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 3 <sub>2</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	5.7286(11)	10.5699(3)	11.0563(6)	10.2287(6)	11.0889(6)
<i>b</i> (Å)	8.1521(16)	10.5699(3)	11.0876(6)	31.640(2)	24.2336(12)
<i>c</i> (Å)	18.251(4)	13.7063(9)	17.7568(10)	12.7773(8)	10.6284(5)
$\alpha$ (deg)	90	90	105.4470(8)	90	90
$\beta$ (deg)	90.485(3)	90	100.7490(8)	101.818(1)	95.275(2)
$\gamma$ (deg)	90	90	95.5020(9)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	852.3(3)	1326.15(10)	2036.82(19)	4047.6(4)	2844.0(2)
<i>Z</i>	2	3	2	4	4
<i>T</i> (K)	153(1)	153(1)	153(1)	153(1)	123(2)
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.295	1.249	1.700	1.806	1.831
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.280	0.270	3.040	3.780	5.250
measured reflns	8701	14860	22837	47469	49761
indep reflns	4048	4780	10903	11836	10223
reflns with $I > 2\sigma(I)$	3701	4236	9579	10430	8615
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.029	0.037	0.033	0.030	0.038
<i>R</i> 1 ( $F[I > 2\sigma(I)]$ )	0.034	0.035	0.029	0.025	0.025
<i>wR</i> 2 ( $F^2$ [all data])	0.077	0.079	0.066	0.058	0.055
GOF	1.079	1.045	1.051	1.031	1.019
params	208	208	542	505	339
CCDC no.					



**Table S2.** Crystallographic details for **10**, **13a**, **13b**, **14** and **15-PF<sub>6</sub>**.

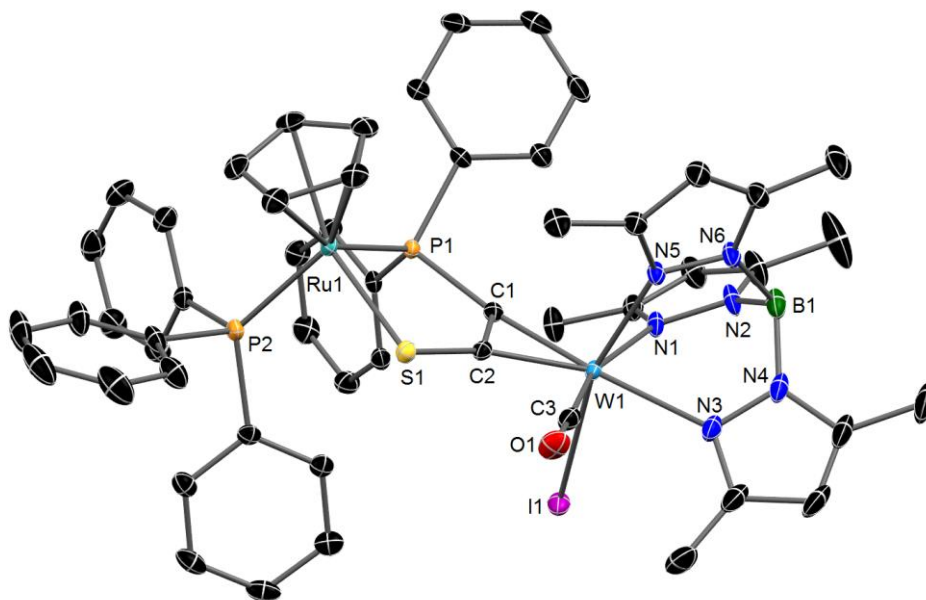
compound	<b>10</b>	<b>13a</b> •C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<b>13b</b> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>14a</b>	<b>15-PF<sub>6</sub></b> •2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>39</sub> BiN <sub>6</sub> OP SW	C <sub>58</sub> H <sub>66</sub> BiN <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> RuSW	C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> BCl <sub>2</sub> IN <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> RuSW	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> BiN <sub>7</sub> OP RuSW	C <sub>69.95</sub> H <sub>71.90</sub> BCl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> I <sub>0.90</sub> N <sub>6</sub> OP <sub>4</sub> RuW
fw (g mol <sup>-1</sup> )	968.33	1377.78	1390.56	1174.54	1802.33
cryst syst	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.5004(2)	10.6446(3)	12.1628(7)	10.4324(5)	12.4127(4)
<i>b</i> (Å)	15.0519(4)	28.6176(10)	14.3103(8)	22.3782(10)	13.3599(5)
<i>c</i> (Å)	23.51889(5)	17.9497(7)	16.2716(9)	19.3154(9)	24.3067(8)
<i>α</i> (deg)	90	90	99.929(2)	90	90.230(2)
<i>β</i> (deg)	91.769(1)	94.4200(10)	102.859(3)	104.841(2)	99.748(2)
<i>γ</i> (deg)	90	90	92.798(3)	90	115.930(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3715.41(14)	5451.6(3)	2708.5(3)	4358.9(4)	3558.8(2)
<i>Z</i>	4	4	2	4	2
<i>T</i> (K)	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
<i>ρ</i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.731	1.679	1.705	1.790	1.694
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	4.078	3.095	3.211	3.820	2.565
measured reflns	65566	210515	44653	147002	99429
indep reflns	13326	19706	19160	15752	25662
reflns with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	11043	15940	12591	14079	15199
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.032	0.069	0.066	0.034	0.105
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )])	0.034	0.037	0.048	0.029	0.058
w <i>R</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> [all data])	0.077	0.065	0.095	0.069	0.115
GOF	1.072	0.947	0.997	0.98	0.996
params	448	604	641	523	893
CCDC no.					

### 3. Crystal Structure of 6-PF<sub>6</sub>



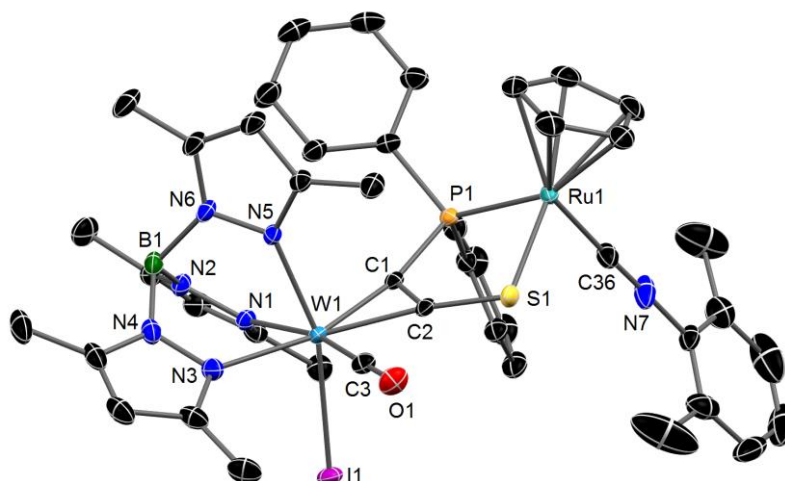
**Figure S1.** Molecular structure of **6<sup>+</sup>** in the crystal of **6-PF<sub>6</sub>** with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and two co-crystallized molecules thf have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: W1–C1 2.011(2), W1–C2 2.060(2), W1–C3 2.063(3), W–C4 2.030(3), W1–N2 2.190(2), W1–N4 2.181(2), W1–N6 2.186(2), C1–C2 1.351(3), C1–I1 2.045(2), C2–S1 1.676(3), I1–C1–C2 133.8(2), C1–C2–S1 128.2(2).

### 4. Crystal Structure of 13a



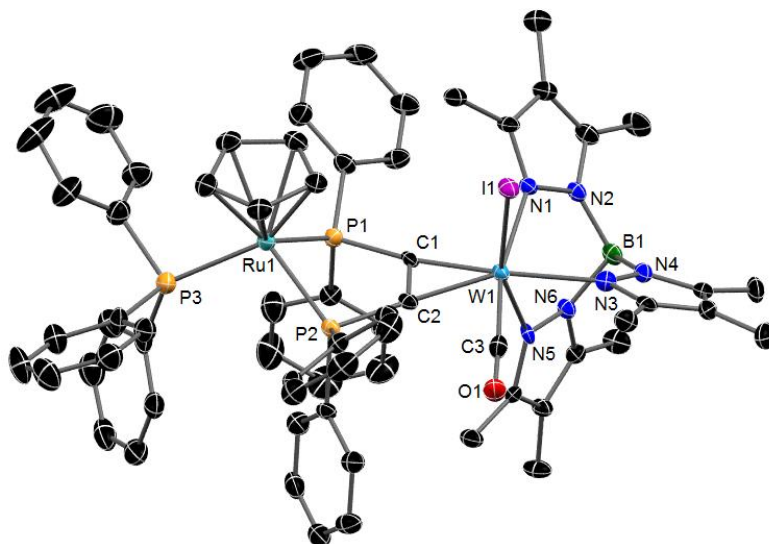
**Figure S2.** Molecular structure of **13a** in the crystal of **13a·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>** with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and a co-crystallized molecule *n*-pentane have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: W1–I1 2.7925(2), W1–C1 2.037(2), W1–C2 2.058(2), W1–C3 1.953(3), W1–N1 2.287(2), W1–N3 2.293(2), W1–N5 2.195(2), C1–C2 1.361(4), C1–P1 1.823(3), C2–S1 1.693(3), Ru1–P1 2.3078(7), Ru1–S1 2.3982(7), Ru1–P2 2.3082(7), P1–C1–C2 112.75(19), C1–C2–S1 131.5(2), C1–P1–Ru1 107.06(8), C2–S1–Ru1 100.72(9), P1–Ru1–S1 86.15(2).

## 5. Crystal Structure of 14a



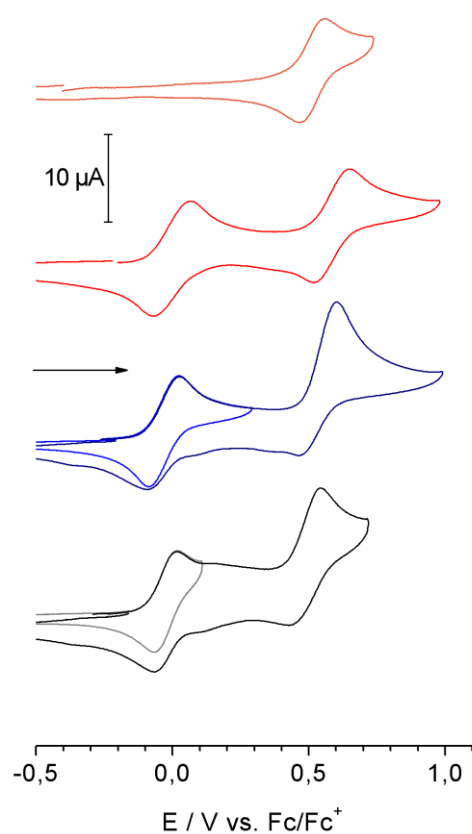
**Figure S3.** Molecular structure of **14a** in the crystal with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: W1–I1 2.7790(2), W1–C1 2.014(2), W1–C2 2.065(3), W1–C3 1.960(3), W1–N1 2.261(2), W1–N3 2.254(2), W1–N5 2.191(2), C1–C2 1.350(3), C1–P1 1.806(3), C2–S1 1.701(3), Ru1–P1 2.3199(7), Ru1–S1 2.4215(7), Ru1–C36 1.913(3), C36–N7 1.392(4), P1–C1–C2 114.45(19), C1–C2–S1 130.2(2), C1–P1–Ru1 106.82(8), C2–S1–Ru1 100.46(9), P1–Ru1–S1 85.48(2).

## 6. Crystal Structure of 15-PF<sub>6</sub>



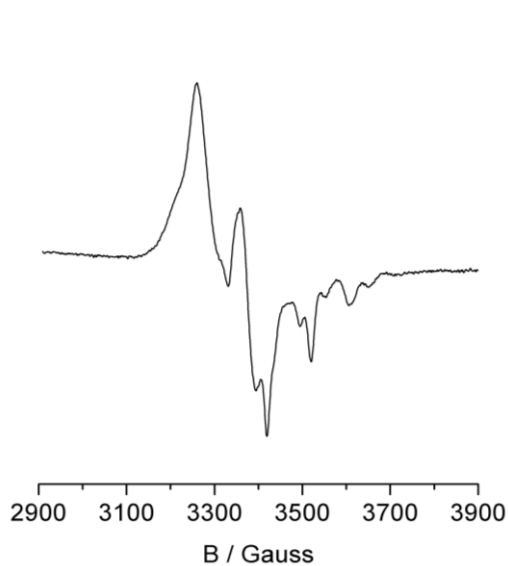
**Figure S4.** Molecular structure of **15<sup>+</sup>** in the crystal of **15-PF<sub>6</sub>** with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: W1–I1 2.7938(6), W1–C1 2.044(4), W1–C2 2.040(5), W1–C3 1.997(6), W1–N1 2.251(4), W1–N3 2.213(4), W1–N5 2.176(4), C1–C2 1.328(7), C1–P1 1.825(4), C2–P2 1.840(5), Ru1–P1 2.3344(13), Ru1–P2 2.3283(14), Ru1–P3 2.3862(15), P1–C1–C2 116.9(4), C1–C2–P2 119.8(4), C1–P1–Ru1 100.6(2), C2–P2–Ru1 100.5(2), P1–Ru1–P2 82.53(5).

## 7. CV Measurements

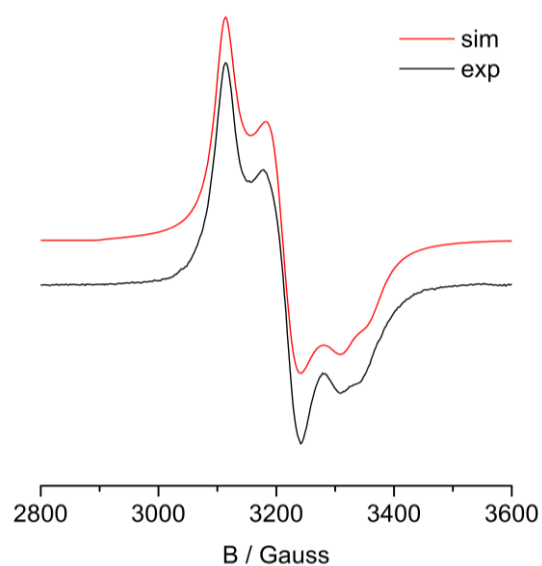


**Figure S5.** Selected cyclic voltammetry of complexes **13a** (blue), **13b** (black) and **14ab** (red) **15-PF<sub>6</sub>** (yellow) measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $v = 0.1 \text{ V/s}$ .

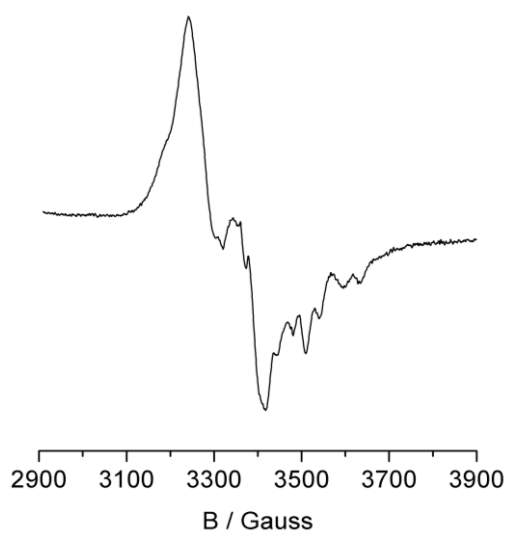
## 8. EPR Spectra



**Figure S6.** Experimental X-band EPR spectrum of  $13a^+$  in a THF/ $CH_2Cl_2$  2:1 glass at 100 K.

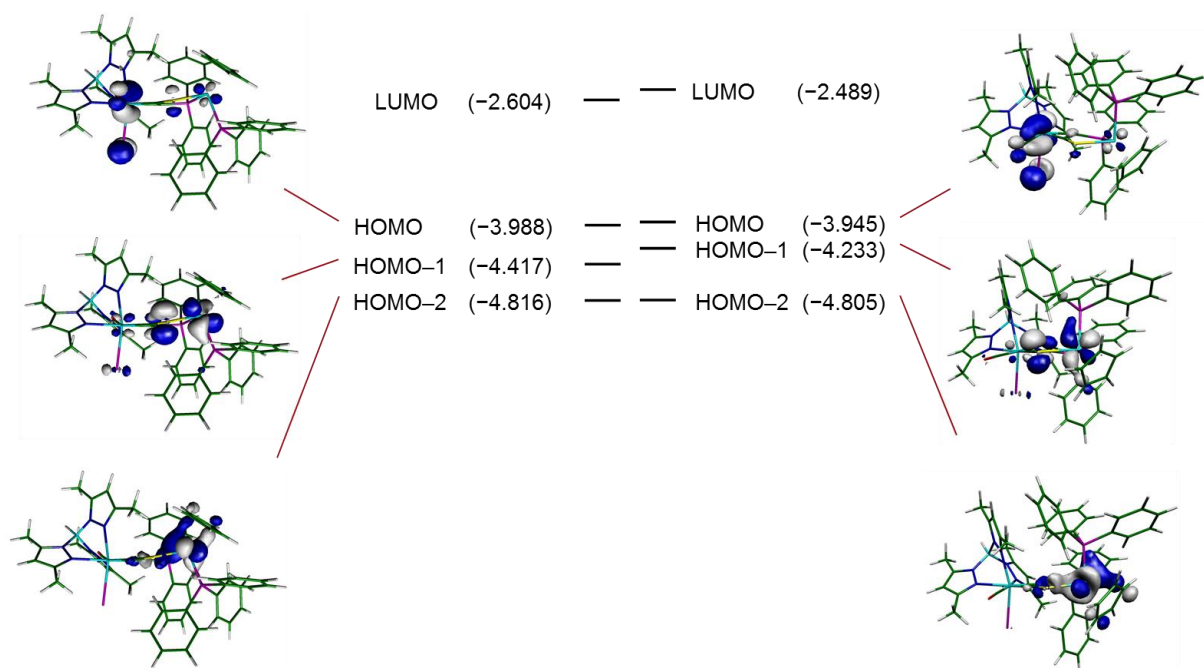


**Figure S7.** X-band EPR spectrum of  $13b^+$  in a THF/ $CH_2Cl_2$  2:1 glass at 100 K; black = experiment, red = simulation.

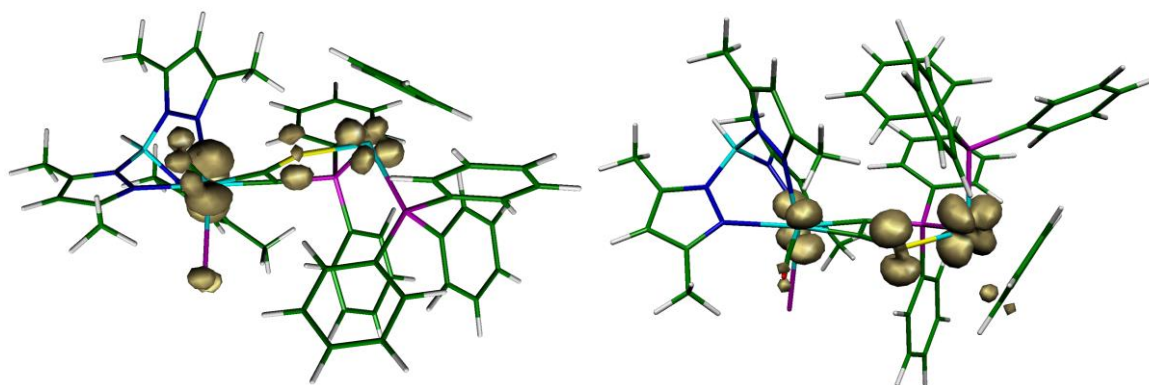


**Figure S8.** Experimental X-band EPR spectrum of  $14ab^+$  in a THF/ $CH_2Cl_2$  2:1 glass at 100 K.

## 9. DFT Calculations



**Figure S9.** Frontier Kohn-Sham orbitals (isosurface value 0.05) for **13a** (left) and **13b** (right) as calculated by DFT, BP86, def2-TZVP, ECP(W, Ru, I). All energies are in eV.



**Figure S10.** Calculated Mulliken (isosurface value 0.005) spin densities for **13a**<sup>+</sup> (left) and **13b**<sup>+</sup> (right).

## 6 ANHANG

### 6.1 DARSTELLUNG UNPUBLIZIERTER VERBINDUNGEN

*In Anlehnung an die Publikationen sind die folgenden Synthesevorschriften in englischer Sprache verfasst. Die Arbeitsbedingungen und genutzten Analysegeräte sind mit denen in den Publikationen beschriebenen identisch. Soweit Kristallstrukturen durch Röntgenstrukturanalyse erhalten worden sind, sind diese als Abbildungen unter 6.2 auf S.207 zu finden. Zusätzliche Daten zu diesen Messungen finden sich in tabellarischer Form unter 6.3 auf S.215.*

#### 6.1.1 Synthesis of $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{CC}\{\text{NBn}\}\{\text{N}(\text{H})\text{Bn}\}$ , **5**

A green solution of  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{CC}\{\text{N}(\text{H})\text{Bn}\}_2][\text{PF}_6]$  (140 mg, 0.152 mmol) in thf (20 ml) was treated with KH (7 mg, 0.175 mmol) giving a black solution. After 1 h IR spectroscopy indicated that all educt ( $\nu_{\text{CO}} = 2014, 1925 \text{ cm}^{-1}$ ) was consumed and the volatiles were removed *in vacuo*. The brown residue was extracted with toluene and filtered over celite giving a brown powder upon removing the solvent *in vacuo*. Yield: 100 mg (0.129 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 7.48\text{--}7.16$  (m, 11 H, Ph-*H*, NH), 5.98 (s, 2 H, CH), 5.86 (s, 1 H, CH), 4.72 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, superimposed, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 63 MHz, 298 K):  $\delta = 269.8$  (WCC), 225.3 ( $J_{\text{WC}} = 163.36 \text{ Hz}$ , WCO), 161.0 WCC, 107.3, 107.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 128.6, 128.0 (Ph- $\text{C}_{o,m}$ ), 126.9 (Ph- $\text{C}_p$ ), 107.3, 107.1 (CH), 49.6 (br,  $\text{CH}_2$ ), 16.8, 15.5, 13.0, 12.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. **IR** (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2552$  (w, BH), 1987 (s, CO), 1897 (s, CO), 1641 (br, CN), 1578 (br, CN), 1543 (m,  $\text{Tp}'$ ).

#### 6.1.2 Reaction of $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{CBr}$ with two $^{\text{Me}}\text{IME}$ , **8-PF<sub>6</sub>** and **9-PF<sub>6</sub>**

A yellow solution of  $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{CBr}$  (200 mg, 0.318 mmol) and  $\text{KPF}_6$  (70.2 mg, 0.382 mmol) in thf (10 ml) was cooled to  $-50^\circ\text{C}$  before solid  $^{\text{Me}}\text{IME}$  (82.9 mg, 0.668 mmol) was added. The reaction solution was allowed to warm up, whereby the colour changed to a dark brown. After stirring for additional 12 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeCN (2:1) as eluent. A broad brown band was collected and again chromatographed on silica using thf / MeCN (20:1) as eluent. The first brown band and a second band with a green-blue colour were collected separately. The former fraction was recrystallized by layering a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution with

excess *n*-pentane yielding green crystals of  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{C}(\text{MeIme})_2][\text{PF}_6]$  **9**-PF<sub>6</sub> on a brown amorphous residue from which they could not be isolated in bulk. Yield: traces.

The green-blue band was recrystallized by layering a concentrated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution with excess Et<sub>2</sub>O yielding  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{MeIme})(\text{MeImeCCO})][\text{PF}_6]$  **8**-PF<sub>6</sub> as a crystalline material of the same colour. Yield: 32 mg (11 %).

Both complex structures could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structures are depicted in **Abbildung A1** and **Abbildung A2**, respectively.

**8-PF<sub>6</sub>: Elemental analysis** C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>PW (942.39 g mol<sup>-1</sup>): C 40.40 (calcd. 40.78), H 5.67 (4.92), N 14.51 (14.86) %. **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 6.08 (s, 1 H, CH), 5.85 (s, 1 H, CH), 5.81 (s, 1 H, CH), 3.76 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  = 225.2 (WCO), 205.4 (CCO), 186.3 (WC(NMeCMe)<sub>2</sub>), 174.4 (CCO), 154.9, 153.8, 152.9 (Tp'-CCH<sub>3</sub>), 148.8 (CC(NMeCMe)<sub>2</sub>), 145.8, 145.8, 145.7 (Tp'-CCH<sub>3</sub>), 127.5, 127.2, 126.5, 125.9 (CCH<sub>3</sub>), 108.3, 108.3, 108.0 (CH), 37.5, 32.5, 31.6, 28.7 (NCH<sub>3</sub>), 16.1, 15.0, 14.4, 12.8, 12.7, 12.6 (Tp'-CH<sub>3</sub>), 10.2, 9.7, 9.2, 9.1 (CCH<sub>3</sub>) ppm. **IR** (thf, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2551 (w, BH), 1890 (s, CO), 1722 (m, CO), 1543 (m, Tp'); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2562 (w, BH), 1880 (s, CO), 1701 (m, CO), 1536 (m, Tp'). **MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN): *m/z* calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>BN<sub>10</sub>O<sub>2</sub>W<sup>+</sup>: 797.341 found: 797.341 [M<sup>+</sup>], 673.241 [M<sup>+</sup>-MeIme].

**9-PF<sub>6</sub>:** **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 5.84 (s, 1 H, CH), 5.78 (s, 2 H, CH), 3.40 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, Tp'-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 6 H, Tp'-CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  = *due to the impurity of the probe no clear signals were found for WCO, WC(MeIme)<sub>2</sub> and WCC*, 151.7-145.4 (6 C, Tp'-CCH<sub>3</sub>), 125.1, 123.1, 122.5 (CCH<sub>3</sub>), 107.0, 106.0 (CH), 32.7, 30.4, 29.9 (NCH<sub>3</sub>), 15.3, 12.6, 12.5, 12.4 (Tp'-CH<sub>3</sub>), 8.8, 8.6, 8.4 (CCH<sub>3</sub>) ppm. **IR** (thf, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2552 (w, BH), 1905 (s, CO), 1771 (s, CO), 1543 (m, Tp').

### 6.1.3 Reaction of Tp'W(CO)<sub>2</sub>CBr with excess MeIme, 10-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A yellow solution of Tp'W(CO)<sub>2</sub>CBr (100 mg, 0.159 mmol) and KPF<sub>6</sub> (105.3 mg, 0.573 mmol) in thf (10 ml) was treated in small portions with solid MeIme (207.5 mg, 1.670 mmol). The brown reaction solution was stirred for additional 24 h at room



temperature before the solvent was removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeCN (2:1) as eluent. A brown band was collected, dried *in vacuo* and the residue was washed with excess thf. Recrystallization by layering a concentrated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution with excess Et<sub>2</sub>O yielded orange crystals of [Tp'W(X)(<sup>Me</sup>IMe)(OCC(<sup>Me</sup>IMe)<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> X = Cl, F **10**-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, on a brown amorphous residue from which they could not be isolated in bulk. Yield: traces.

The complex structure could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A3**.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 235 MHz, 298 K):  $\delta$  = -73.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 711 Hz, PF<sub>6</sub>), -152.4 (s, WF). **MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN): m/z calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>BClN<sub>12</sub>O<sub>2</sub>W<sup>2+</sup>: 464.208 found: 464.210 [M<sup>2+</sup>]; m/z calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>BFN<sub>12</sub>O<sub>2</sub>W<sup>2+</sup>: 456.222 found: 456.224 [M<sup>2+</sup>].

#### 6.1.4 Synthesis of [Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(PhCCH)] [PF<sub>6</sub>], **16**-PF<sub>6</sub>

To an orange solution of Tp\*W(CO)<sub>3</sub>· (600 mg, 0.988 mmol) and phenylacetylene (165 mg, 1.616 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml) was added [Fc][PF<sub>6</sub>] (327 mg, 0.988 mmol) in three portions every 10 min. After addition of all [Fc][PF<sub>6</sub>] the dark green solution was stirred for 1 h before all volatiles were removed *in vacuo*. the residue was washed with Et<sub>2</sub>O (3 x 15 ml), dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 ml) and layered with excess Et<sub>2</sub>O (35 ml) yielding **16**-PF<sub>6</sub> as green crystals. Yield: 642 mg (79 %).

The complex structure could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A4**.

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, 300 K):  $\delta$  = 14.14 (s, 1 H, PhCCH), 7.58-7.22 (m, 5 H, Ph-H), 2.67 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz, 298 K):  $\delta$  = 224.2 (PhCCH), 215.3 (WCO), 197.4 (PhCCH), 153.0, 149.1, 147.6, 144.3 (CCH<sub>3</sub>), 134.5 (Ph-C), 134.5 (C<sub>ipso</sub>), 134.0, 129.6 (Ph-C), 115.8, 114.3 (CCH<sub>3</sub>), 14.8, 13.7, 11.6, 11.0, 8.2, 8.0 (CH<sub>3</sub>) ppm. **IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2566 (w, BH), 2060 (s, CO), 1984 (s, CO); (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2573 (w, BH), 2042 (s, CO), 1965 (s, CO). **MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN): m/z calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>BN<sub>10</sub>O<sub>2</sub>W<sup>+</sup>: 681.235 found: 681.235 [M<sup>+</sup>], 653.240 [M<sup>+</sup>-CO], 625.245 [M<sup>+</sup>-2 CO].

#### 6.1.5 Synthesis of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(H)CCPPh<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>], **18H-BF<sub>4</sub>**

To a green solution of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCPPh<sub>2</sub>) (50 mg, 0.046 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added a 0.1 M solution of HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.47 ml). The solution

turned immediately orange. Volatiles were removed in vacuo and the residue was washed with *n*-pentane giving **18H**-BF<sub>4</sub> as an orange powder. Yield: 48 mg (90 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = PH was not detected, 8.13-6.60 (m and br, 10 H, Ph-*H*), 2.59 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (br, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (br, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (d,  $J_{PH}$  = 3.78 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (br, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (br, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 26.0 (s, PPh<sub>2</sub>), -1.2 (s, P(H)Ph<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 26.0 (s, PPh<sub>2</sub>), -1.2 (d and br,  $J_{PH}$  = 541.0 Hz, P(H)Ph<sub>2</sub>).

#### 6.1.6 Reaction of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCH)] with BH<sub>3</sub>·THF, **21**

To a solution of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCH) (100 mg, 0.113 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) was added a 1 M solution of BH<sub>3</sub>·THF in THF (0.45 ml). The reaction mixture was stirred until IR- and <sup>31</sup>P NMR-Monitoring indicated no more conversion ( $\approx$ 12 h). Only 50 % educt were converted into a new species, **21**. Yield: *not isolated*.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 28.5 (br, PBH<sub>3</sub>).

#### 6.1.7 Reaction of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCPh<sub>2</sub>)] with BH<sub>3</sub>·THF, **22**

To a solution of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCPh<sub>2</sub>) (100 mg, 0.093 mmol) in toluene (5 ml) was added a 1 M solution of BH<sub>3</sub>·THF in THF (0.37 ml). The reaction mixture was stirred until IR- and <sup>31</sup>P NMR-Monitoring indicated no more conversion (12 h). Only 36 % educt were converted into a new species, **22**. Yield: *not isolated*.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 31.7 (br, PBH<sub>3</sub>), 19.5 (s, PPh<sub>2</sub>).

#### 6.1.8 Reaction of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)CCPh<sub>2</sub>)] with NO-BF<sub>4</sub>, (**26** and **23-I**)

[NO][BF<sub>4</sub>] (7.7 mg, 0.066 mmol) and Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)CCPh<sub>2</sub>) (72 mg, 0.065 mmol) were placed in a schlenk flask as solids. Addition of 7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> immediately led to a red solution, which was stirred for 12 h. The volatiles were removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography on silica with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent. After a small yellow band of unreacted starting material, which was discarded, a bright orange band containing several unidentified compounds and Tp\*W(F)(I)(Ph<sub>2</sub>P(S)CCPh<sub>2</sub>) **26** was collected. Yield: traces. Changing the eluent to CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (10:1) enabled the collection of a third, red band identified as **23-I**. Yield: traces. Both complexes were recrystallized by slow vapour diffusion of Et<sub>2</sub>O (**23-I**) or *n*-pentane (**26**) into concentrated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions.

Both complex structures could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structures are depicted in **Abbildung A5** and **Abbildung A7** respectively.

**26: Elemental analysis**  $C_{44}H_{48}BFIN_6P_2SW$  (1095.46 g mol<sup>-1</sup>): C 48.08 (calcd. 48.24), H 4.45 (4.42), N 7.54 (7.67), S 3.02 (2.93) %.

**23-I:** The spectroscopic data collected for **23-I** matches the reported data obtained for **23-BF<sub>4</sub>**.

### 6.1.9 Reaction of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCH)] with NO-BF<sub>4</sub>, (**24** and **25-BF<sub>4</sub>**)

[NO][BF<sub>4</sub>] (11.4 mg, 0.093 mmol) and Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCH) (87 mg, 0.098 mmol) were placed in a schlenk flask as solids. Addition of 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> immediately led to a red solution, which was stirred for 40 min until all [NO][BF<sub>4</sub>] was consumed. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was dissolved in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and carefully layered with Et<sub>2</sub>O (30 ml). The microcrystalline residue consists of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(OBF<sub>3</sub>)CCH) **24** and [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(NH<sub>2</sub>)CCH)][BF<sub>4</sub>] **25-BF<sub>4</sub>** along with other unidentified side-products as shown by ESI-MS and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The supernatant was removed and recrystallized several times from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-pentane giving isolated **24** as red crystals. Yield: 10 mg (11 %).

The complex structure of **24** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A6**.

**24: Elemental analysis**  $C_{32}H_{39}B_2F_3IN_6O_2PW \cdot 0.75 CH_2Cl_2$  (1035.74 g mol<sup>-1</sup>): C 39.05 (calcd. 39.14), H 4.31 (3.94), N 8.07 (7.11) %. **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 14.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.10 Hz, 1 H, PCCH), 7.65-7.10 (m, 10 H, Ph-*H*), 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  = *no clear signals were detected for WCO and PCCH, due to the low concentration of the compound*, 224.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.62 Hz, PCCH), 154.4, 152.7, 148.0, 143.8, 142.4, 141.2 (CCH<sub>3</sub>), 134.5 (Ph-C), 133.7, 133.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.21 Hz, Ph-C<sub>p</sub>), 132.4, 131.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.05 Hz, Ph-C<sub>m</sub>), 128.8, 128.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.65 Hz, Ph-C<sub>o</sub>), 125.7, 124.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 60.0 Hz, C<sub>ipso</sub>), 114.1, 113.6, 113.3 (CCH<sub>3</sub>), 18.5, 16.9, 13.7, 11.3, 10.9, 10.7, 8.4, 8.3, 8.2 (CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>11</sup>B NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 96 MHz, 298 K):  $\delta$  = 0.7 (br, POBF<sub>3</sub>), -8.4 (br, BH). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, 298 K):  $\delta$  = -143.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PF</sub> = 7.15 Hz, POBF<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  =

38.7 (d,  $^3J_{\text{PF}} = 10.4$  Hz,  $\text{POBF}_3$ ). **MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{F}_3\text{IN}_6\text{O}_2\text{PW}$ : 972.156 found: 927.145 [ $\text{M}-\text{BF}_3+\text{Na}^+$ ].

**25-BF<sub>4</sub>**: **<sup>1</sup>H NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 13.77$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.97$  Hz, 1 H, PCC $\text{H}$ ), 7.95–6.99 (m, 10 H, Ph- $\text{H}$ ), 3.96 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.67$  Hz, 2 H, PNH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, 298 K):  $\delta = -151.1$  (br, BF<sub>4</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = 33.4$  (s, PNH<sub>2</sub>). **MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{BN}_7\text{OPW}^+$ : 904.176 found: 904.177 [ $\text{M}^+$ ].

**Reaction Mixture**: **IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3244$  (br, NH), 2562 (w, BH), 1948 (s, CO).

### 6.1.10 Synthesis of

#### $[\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)\}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}]$ , **28**

A clear orange solution of  $[\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)\}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}]$  **27** (50 mg, 0.039 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) was prepared under ultrasonic conditions. Solid AgOTf (10 mg, 0.039 mmol) was added and the resulting suspension was stirred for 12 h. The mixture was filtrated over a glass frit (G4), the filtrate was collected and the solvent was removed *in vacuo*. Single-crystals of co-crystallizing **27** and **28** could be obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the filtrate residue. The two compounds could not be separated. Yield: not determined.

The complex structure of **28** could be determined in a mixed **28**<sub>0.88**27**<sub>0.12</sub> crystal by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A8**.</sub>

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2560$  (w, BH), 2022 (s, CO), 1952 (s, CO), 1928 (s, CO), 1904 (vs, CO), 1890 (sh, CO); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2555$  (w, BH), 2019 (s, CO), 1928 (s, CO), 1877 (vs and br, CO).

### 6.1.11 Synthesis of $[\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)\}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}]$ ,

#### **29**

**Method A**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (34 mg, 0.093 mmol) was suspended in a small amount of thf (2 ml), before adding a solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)$  (90 mg, 0.084 mmol) in thf (10 ml). The resulting brown mixture was stirred for 12 h.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR spectroscopy indicated the coordination of one phosphine group giving  $\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  with  $\delta$  [ppm] = 76.7 (s,  $\text{FePPh}_2$ ), 16.2 (s,  $\text{PPh}_2$ ). The solvent and  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  were then removed carefully at 40 °C for at least 2 h

*in vacuo*. Redissolving the residue in thf (12 ml) gave a brown solution with a distinctive IR absorption spectra ( $\nu_{\text{CO}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2047, 1985, 1966 (sh), 1955, 1935). Irradiation with UV light (deuterium lamp) for 45 min led to a dark solution, which was evaporated *in vacuo* giving a black residue. Recrystallization by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the residue yielded **29** as dark green crystals. Yield: 55 mg (54 %).

**Method B** A solution of (benzylideneacetone) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (20 mg, 0.070 mmol) in thf (2 ml) was added to a solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)$  (75 mg, 0.070 mmol) in thf (8 ml). The mixture was heated to reflux for 3 h until IR spectroscopy indicated maximum conversion. All volatiles were removed *in vacuo* and the crude product was further purified by recrystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / *n*-pentane. Yield: 43 mg (51 %).

The complex structure of **29** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A9**.

**Elemental analysis**  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{BFeIN}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{W}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1297.21 g  $\text{mol}^{-1}$ ): C 45.38 (calcd. 45.37), H 3.87 (3.89), N 6.46 (6.48) %.  **$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 8.02 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.63–7.38 (m, 6 H, Ph-*H*), 7.24 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.12–6.92 (m, 6 H, Ph-*H*), 6.67 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.63 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.39 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 82.4 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 41.62 Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 80.2 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 41.62 Hz,  $\text{PPh}_2$ ). **IR** (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2555 (w, BH), 1986 (vs, CO), 1944 (s, CO), 1921 (s, CO), 1904 (vs, CO); ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2560 (w, BH), 1986 (vs, CO), 1944 (s, CO), 1920 (s, CO), 1899 (vs, CO); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2552 (w, BH), 1981 (vs, CO), 1958 (sh, CO), 1943 (s, CO), 1913 (s, CO), 1895 (vs, CO).

### 6.1.12 Synthesis of [ $\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{iPr}_2\text{PCCPiPr}_2)\}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ ],

#### 30

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (86 mg, 0.236 mmol) was suspended in a small amount of thf (3 ml), before adding a solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{iPr}_2\text{PCCPiPr}_2)$  (100 mg, 0.108 mmol) in thf (7 ml). The resulting mixture was stirred for 48 h.  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy indicated the coordination of one phosphine group giving  $\{\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  with  $\delta$  [ppm] = 98.4 (s,  $\text{Fe}^{\text{iPr}}\text{Pr}_2$ ), 48.9 (s,  $\text{P}^{\text{iPr}}\text{Pr}_2$ ). The solvent and  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  were then removed carefully at 40 °C for at least 3 h *in vacuo*. Redissolving the residue in thf (10 ml) gave a brown solution with a distinctive IR absorption spectra ( $\nu_{\text{CO}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2044, 1974, 1932 (br), 1882). Irradiation with UV light (deuterium lamp) for 45 min led to a dark solution, which

was evaporated *in vacuo* giving a black residue. Repeated recrystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / *n*-pentane yielded **30** as dark green crystals. Yield: 53 mg (46 %).

Single-crystals of **30** were measured by single-crystal X-ray diffraction analysis. Unfortunately, the  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  moiety is heavily disordered in the crystal, which showed a reflection pattern of adequate quality, and the resulting structure could not be refined. However, the compound was found to crystallize with *n*-pentane as co-solvent in  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ) and following cell dimensions:  $a = 15.8202(9)$ ,  $b = 13.7219(7)$ ,  $c = 22.1775(12)$ ,  $\beta = 101.844(2)$ .

**Elemental analysis**  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{BFeIN}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{W} \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$  (1112.29 g mol<sup>-1</sup>): C 41.31 (calcd. 41.57), H 5.63 (5.62), N 7.46 (7.56) %. **<sup>1</sup>H NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 3.66$  (sep,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $J_{\text{PH}} =$  not resolved, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.75 (sep,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $J_{\text{PH}} =$  not resolved, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.69 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.49 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.44 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.99 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.90 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.79 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.78 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.61-1.34 (dd,  $^3J_{\text{HH}} =$  not resolved,  $J_{\text{PH}} =$  not resolved, partially superimposed, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (m,  $^3J_{\text{HH}} =$  not resolved,  $J_{\text{PH}} =$  not resolved, partially superimposed, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.16 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 14.9$  Hz, partially superimposed, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 17.9$  Hz, partially superimposed, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.02 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 16.6$  Hz, partially superimposed, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.35 (sep,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $J_{\text{PH}} =$  not resolved, partially superimposed, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.28 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} =$  not resolved, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = 114.1$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 31.21$  Hz,  $P^i\text{Pr}_2$ ), 103.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 31.21$  Hz,  $P^i\text{Pr}_2$ ). **IR** (thf, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2557$  (w, BH), 1975 (vs, CO), 1925 (s, CO), 1904 (s, CO), 1885 (vs, CO); ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2560$  (w, BH), 1974 (vs, CO), 1924 (s, CO), 1900 (s, CO), 1880 (vs, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2553$  (w, BH), 1970 (vs, CO), 1920 (s, CO), 1901 (s, CO), 1877 (vs, CO).

### 6.1.13 Synthesis of $\{[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)]\{\text{CpRu}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\}][\text{PF}_6], \mathbf{36-PF}_6$

To a solution of freshly prepared  $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_2(\text{CNC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)][\text{PF}_6]$  (48.9 mg, 0.093 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) was added a solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)$  (100 mg, 0.093 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The resulting brown solution was stirred for 2 h, before the solvent was removed *in vacuo*. The crude red product was recrystallized several times from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  and dried *in vacuo* yielding **36-PF<sub>6</sub>** as a red microcrystalline material. Yield: 59 mg (43 %).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.64–7.54 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.41 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.18–7.02 (m, 10 H, Ph-*H*), 6.74 (m, 4 H, Ph-*H*), 4.73 (s, 5 H, Cp-*H*), 2.82 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.42 (s, 6 H,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{H}_3$ ), 2.34 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.91 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.62 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.55 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.18 (s, 3 H,  $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz, 298 K):  $\delta$  = *no clear signals were found for WCO, PCCP and PCCP*, 177.8 (br,  $^2J_{\text{PC}}$  not resolved, CN), 153.4, 152.7, 151.2, 147.0, 144.9, ( $\text{Tp}^*\text{-CCH}_3$ ), 142.3 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 41.62 Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 142.2 ( $\text{Tp}^*\text{-CCH}_3$ ), 135.2–127.4 (29x C, Ph-C), 114.4, 114.3, 113.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 82.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 2.6 Hz, Cp-C), 19.5 ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{H}_3$ ), 17.6, 16.1, 16.0, 11.4, 11.0, 10.4, 8.3, 8.1, 8.1 ( $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 300 K):  $\delta$  = 96.7 (s,  $\text{PPh}_2$ ), 19.7 (s,  $\text{PPh}_2$ ), –144.3 (sep,  $^1J_{\text{PF}}$  = 713 Hz,  $\text{PF}_6$ ). **IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2563 (w, BH), 2094 (s, CN), 1927 (s, CO); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2551 (w, BH), 2107 (s, CN), 1927 (s, CO). **MS** ( $\text{ESI}^+$ , MeCN):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{59}\text{H}_{62}\text{BIN}_7\text{OP}_2\text{RuW}^+$ : 1370.218 found: 1370.221 [ $\text{M}^+$ ].

#### 6.1.14 Synthesis of $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{HCCBr})]$ , **41**

A green-blue solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{HCCH})$  (100 mg, 0.142 mmol) in thf (20 ml) was cooled to  $-80^\circ\text{C}$  for 30 min, before adding *n*-butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 0.07 ml) in small drops. The resulting black solution was stirred for 30 min at  $-80^\circ\text{C}$  to complete the reaction. After adding *N*-bromosuccinimide (32 mg, 0.175 mmol) the solution turned green and was allowed to warm up. At room temperature, the volatiles were removed *in vacuo* leaving a green residue, which was chromatographed on silica using a toluene as eluent. A green band was eluted. The solvents were removed yielding a green powder, which consists of 70 % **41**, 15 % its alkyne rotation isomer with  $\delta(^1\text{H})$  = 12.95 ppm (s, 1 H,  $\text{BrCCH}_{\text{syn}}$ ) and 15 % educt material as indicated by  $^1\text{H}$  NMR. All spectroscopic details are reported for the major component **41**.

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 12.04 (s, 1 H,  $\text{HCCBr}$ ), 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.61 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.51 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  = 230.3 (WCO), 208.6 ( $\text{HCCBr}$ ), 184.7 ( $\text{HCCBr}$ ), 153.5, 152.7, 149.7, 143.4, 142.0, 140.9, 114.0, 113.4, 113.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 17.1, 16.9, 14.8, 11.1, 10.8, 10.8, 8.4, 8.2, 8.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. **IR** (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2555 (w, BH), 1939 (s, CO); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2551 (w, BH), 1914 (s, CO).

#### 6.1.15 Synthesis of $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCBr})]$ , **42**

A blue solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCH})$  (200 mg, 0.225 mmol) in 15 ml thf was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  for 15 min, before adding *n*-butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane,

0.3 ml) in small drops. The resulting dark blue solution was stirred for 30 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  to complete the reaction. After adding  $\text{Br}_2$  (53.2 mg, 0.333 mmol dissolved in 1.4 ml thf), the solution turned green and was allowed to warm up. At room temperature, the volatiles were removed *in vacuo* leaving a dark green residue, which was chromatographed on silica with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / petroleum ether (1:1.25). The first green band of **42** was collected, just before a second green-blue band of unreacted starting material (45 mg, 23 %) followed. The solvent was removed yielding a green powder. Yield: 47 mg (22 %).

Single-crystals could be obtained, after several attempts gave only poor crystal quality (see **Abbildung A11**), by layering an excess of *n*-pentane over a concentrated solution of **42** in thf. However, X-ray diffraction analysis showed that the probe was apparently oxidized by atmospheric  $\text{O}_2$  giving **42-O** (**44**), for which the molecular structure is reported in **Abbildung A12**.

**42:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7.29-7.26 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.19 (m, 1 H, Ph-*H*), 6.94 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.55 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.67 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (d,  $J_{\text{PH}} = 1.89$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 63 MHz, 298 K):  $\delta$  = 232.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.31$  Hz, WCO), 209.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 53.17$  Hz, PCCBr), 193.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.62$  Hz, PCCBr), 153.7, 153.2, 150.5, 144.4, 143.0, 141.6 (CCH<sub>3</sub>), 135.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.02$  Hz, C<sub>ipso</sub>), 134.8, 134.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23.12$  Hz, Ph-C<sub>o</sub>), 134.2 (s,  $^1J_{\text{PC}} =$  not resolved, C<sub>ipso</sub>), 129.9 (br,  $^3J_{\text{PC}} =$  not resolved, Ph-C<sub>p</sub>), 129.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.54$  Hz, Ph-C<sub>p</sub>), 128.6, 128.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.25$  Hz, Ph-C<sub>m</sub>), 114.3, 114.2, 114.1 (CCH<sub>3</sub>), 19.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.18$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 17.3, 15.0, 11.6, 11.5, 11.0, 8.7, 8.5, 8.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 16.7 (s,  $\text{PPh}_2$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2559 (w, BH), 1940 (s, CO); (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2555 (w, BH), 1940 (s, CO).

**44: Elemental analysis**  $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{BBrIN}_6\text{O}_2\text{PW}\cdot 0.5\text{ C}_5\text{H}_{12}$  (1019.20 g mol<sup>-1</sup>): C 42.03 (calcd. 41.83), H 4.20 (4.35), N 5.02 (8.25) %. IR (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2555 (w, BH), 1944 (s, CO).

### 6.1.16 Synthesis of $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCI})]$ , **43**

A blue solution of  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCH})$  (250 mg, 0.281 mmol) in 25 ml thf was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 15 min, before adding *n*-butyllithium (2.5 M solution in *n*-hexane, 0.15 ml) in small drops. The resulting dark blue solution was stirred for 30 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  to complete the reaction. After adding  $\text{I}_2$  (103.1 mg, 0.406 mmol dissolved in 2 ml thf), the solution turned green and was allowed to warm up. At room temperature, the volatiles were removed *in vacuo* leaving a dark green residue, which was chromatographed on silica. The first green band was eluted with toluene



and collected. The solvent was removed yielding a green powder. Single-crystals could be obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a concentrated solution of **43** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Yield: 155 mg (54 %).

The complex structure of **43** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A10**.

**Elemental analysis** C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>BI<sub>2</sub>N<sub>6</sub>OPW (1014.13 g mol<sup>-1</sup>): C 38.64 (calcd. 39.08), H 3.76 (3.78), N 7.92 (8.29) %. **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K): δ = 7.44–6.94 (m, 10 H, Ph-*H*), 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 63 MHz, 298 K): δ = *no clear signals were detected for* PCCI, 235.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.85 Hz, WCO), 161.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.17 Hz, PCCI), 153.8, 153.2, 150.5, 144.4, 143.0, 141.6 (CCH<sub>3</sub>), 135.4, 134.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 23.12 Hz, Ph-C<sub>o</sub>), 132.0, 131.7 (s, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = not resolved, C<sub>ipso</sub>), 130.2, 129.1 (br, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = not resolved, Ph-C<sub>p</sub>), 128.6, 128.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.25 Hz, Ph-C<sub>m</sub>), 114.2, 114.2, 114.0 (CCH<sub>3</sub>), 19.5 (d, J<sub>PC</sub> = 16.18 Hz, CH<sub>3</sub>), 17.3, 15.4, 11.6, 11.4, 11.0, 8.8, 8.5, 8.2 (CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K): δ = 22.6 (s, PPh<sub>2</sub>). **IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν = 2561 (w, BH), 1936 (s, CO); (thf, cm<sup>-1</sup>): ν = 2555 (w, BH), 1930 (s, CO); (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν = 2554 (w, BH), 1920 (s, CO).

#### 6.1.17 Reaction of [Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCBr)] with LiN(H)Ph, (45)

To a freshly prepared solution of **42** (made from 100 mg Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>PCCH)) was added LiN(H)Ph (15.7 mg, 0.158 mmol dissolved in 2 ml thf). The former green solution turned immediately brown and was stirred for 1 h. Column chromatography on silica with toluene as eluent gave a green band of unreacted **42** (31 mg, 29 %). Changing the eluent continuously to a toluene / thf mixture (1:1) gave a brown band, which was discarded, before a second green band (10 mg) could be collected. The latter consists of Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(O)CCH) and Tp\*W(CO)(I)(Ph<sub>2</sub>P(O)CCl) **45**, which could be separated by repeating crystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-pentane. Yield: for **45**: traces.

The complex structure of **45** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A13**.

**Elemental analysis** C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>BClIN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PW·0.5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>·0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1017.22 g mol<sup>-1</sup>): C 42.21 (calcd. 42.51), H 4.40 (4.46), N 8.30 (8.26) %. **<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 298 K): δ = 7.89–6.69 (m, 10 H, Ph-*H*), 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),

1.59 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 19.3 (s,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ). IR (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2555 (w, BH), 1947 (s, CO); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2556 (w, BH), 1932 (s, CO).

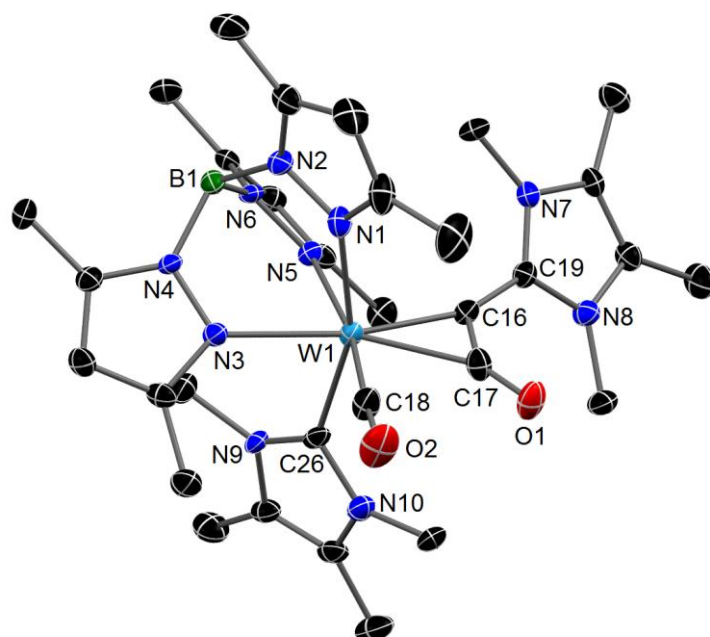
### 6.1.18 Reaction of $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PCCI})]$ with $\text{LiN}(\text{H})\text{Ph}$ , (46)

To a green solution of **43** (72 mg, 0.071 mmol) in thf (12 ml) was added solid  $\text{LiN}(\text{H})\text{Ph}$  (35.2 mg, 0.355 mmol) in small portions until *in situ* IR spectroscopy indicated full conversion of the educt. The resulting brown solution was stirred for 12 h, before all volatiles were removed *in vacuo*. A small red band was collected upon column chromatography on silica under an argon atmosphere with thf / toluene (1:3). The solvents were removed *in vacuo*, the residue was dissolved in MeCN (1 ml) and stored at  $-26^\circ\text{C}$  for 48 h. **46** was obtained as red crystals. In solution **46** isomerizes fast to an unknown isomer [ $\delta(^{31}\text{P})$  = 41.2 ppm ( $\text{PPh}_2$ );  $\delta(^1\text{H})$  = 4.38 ppm (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 12.30 Hz, NH)]. **46** is highly sensitive towards moisture and decomposes fast to an intractable mixture. Yield: 11 mg (17 %).

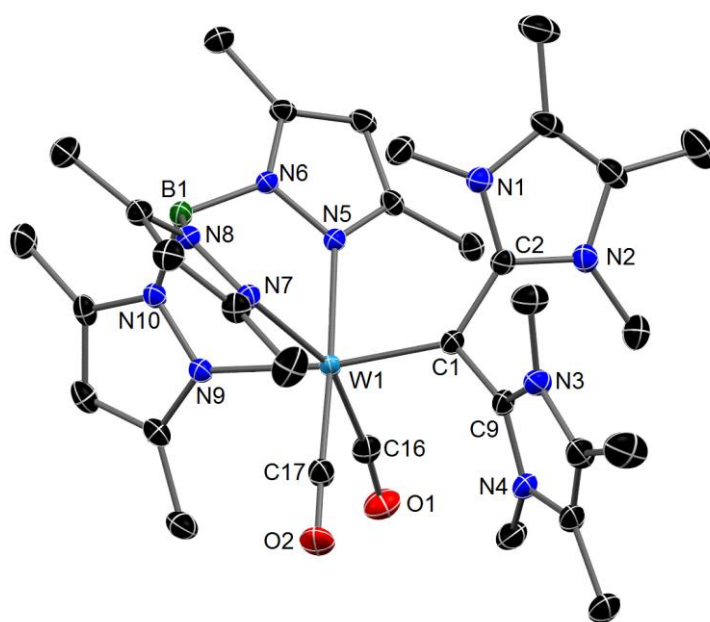
The complex structure of **46** could be determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and the resulting structure is depicted in **Abbildung A14**.

**Elemental analysis**  $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{BN}_8\text{OPW}$  (944.56 g  $\text{mol}^{-1}$ ): C 57.33 (calcd. 57.22), H 6.29 (5.34), N 9.81 (11.86) %.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7.58–6.74 (m, 17 H, Ph-*H*), 6.98 (dd, superimposed, 1 H,  $^3J_{\text{PH}}$  = 26.89 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 11.03 Hz, PCCH), 6.40 (m, 1 H, Ph-*H*), 5.58 (m, 2 H, Ph-*H*), 4.19 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 11.03 Hz, NH), 2.52–1.44 (s, 9x 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, 298 K):  $\delta$  = 33.9 (s,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz, 298 K):  $\delta$  = 33.9 (br,  $^3J_{\text{PH}}$  not resolved,  $\text{PPh}_2$ ). IR (thf,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3425 (w, NH), 2549 (w, BH), 1923 (s, CO), 1568 (s, CC); (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3415 (w, NH), 2554 (w, BH), 1914 (s, CO), 1564 (s, CC).

## 6.2 MOLEKÜLSTRUKTUREN UNPUBLIZIERTER VERBINDUNGEN

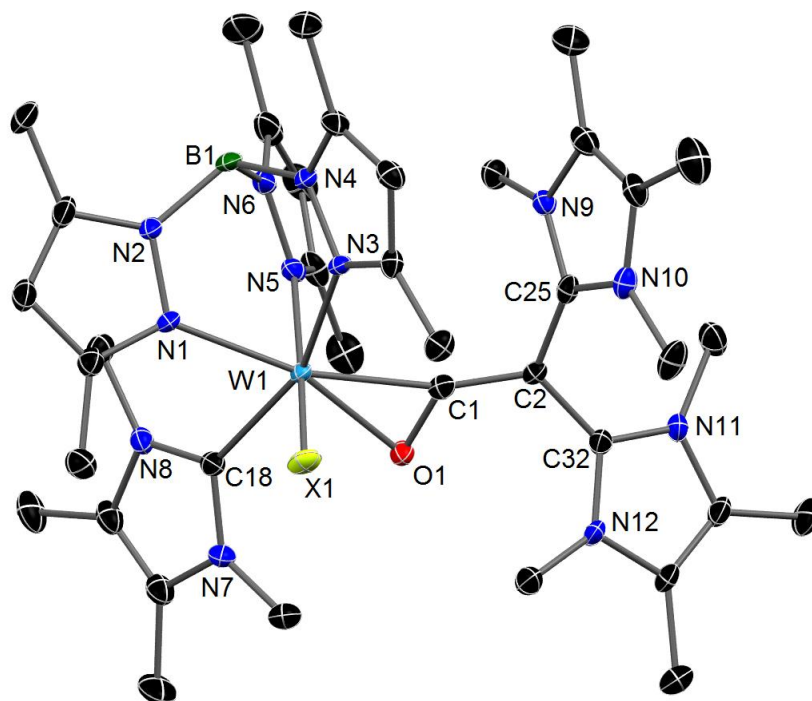


**Abbildung A1** Molecular structure of **8<sup>+</sup>** in the crystal of **8**-PF<sub>6</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms, and anion have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–N1 2.190(5), W1–N3 2.251(4), W1–N5 2.242(4), W1–C16 2.015(5), W1–C17 2.156(6), W1–C18 1.934(6), W1–C26 2.212(6), C17–O1 1.224(7), C18–O1 1.157(7), C16–C17 1.376(8), C16–C19 1.430(7), C19–N7 1.340(7), C19–N8 1.343(6), C26–N9 1.375(7), C26–N10 1.365(7), C16–C17–O1 144.7(5), C19–C16–C17 130.4(5), N7–C19–N8 107.0(4), N9–C26–N10 102.6(5).

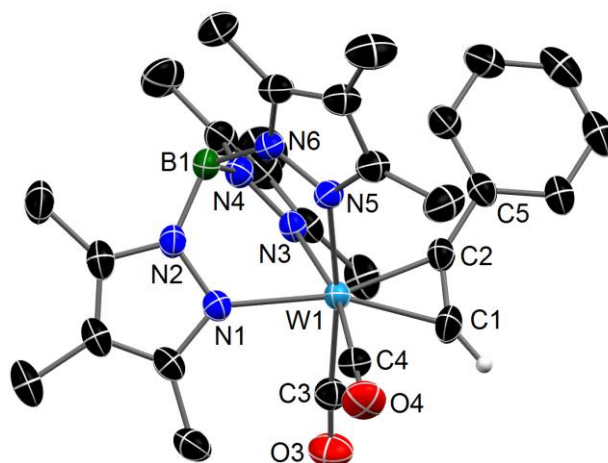


**Abbildung A2** Molecular structure of **9<sup>+</sup>** in the crystal of **9**-PF<sub>6</sub>·0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms, anion and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have

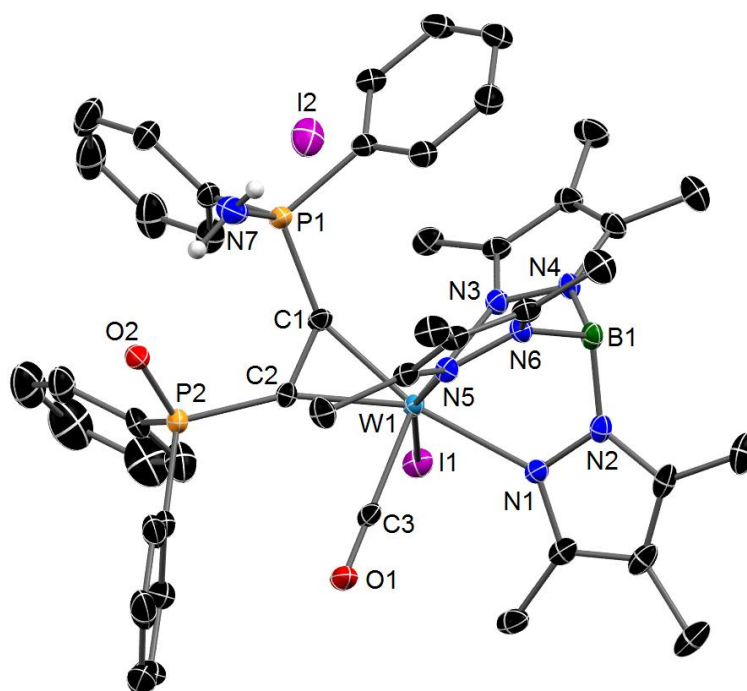
been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–N5 2.2680(14), W1–N7 2.2069(14), W1–N9 2.2741(13), W1–C1 2.0710(15), W1–C16 1.980(2), W1–C17 1.916(2), C1–C2 1.477(2), C1–C9 1.475(2), C2–N1 1.349(2), C2–N2 1.360(2), C9–N3 1.359(2), C9–N4 1.359(2), W1–C1–C2 126.86(11), W1–C1–C9 125.54(11), C2–C1–C9 107.56(13), N1–C2–N2 105.56(14), N3–C9–N4 105.51(14).



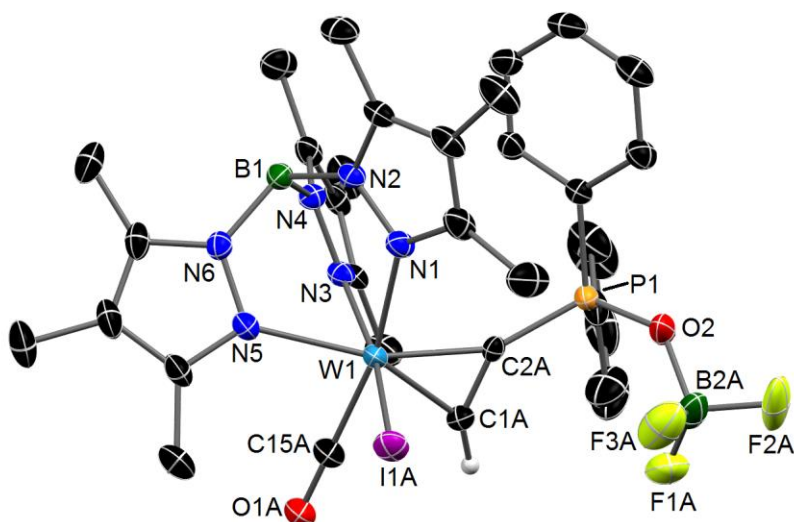
**Abbildung A3** Molecular structure of  $10^{2+}$  in the crystal of  $10-(PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2$  with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms, anions and co-crystallized  $CH_2Cl_2$  have been omitted for clarity. The anionic ligand position X1 is disorder with 18 % Cl1 and 82 % F13, the latter is depicted in the picture. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–Cl1 2.406(11), W1–F13 1.975(7), W1–N1 2.181(3), W1–N3 2.208(3), W1–N5 2.121(3), W1–O1 2.097(3), W1–C1 2.078(4), W1–C18 2.228(4), O1–C1 1.292(5), C1–C2 1.373(5), C2–C25 1.455(5), C2–C32 1.468(5), C18–N7 1.353(5), C18–N8 1.365(5), C25–N9 1.342(5), C25–N10 1.349(5), C32–N11 1.342(5), C32–N12 1.341(5), O1–C1–C2 127.2(3), C1–C2–C25 119.8(3), C1–C2–C32 120.2(3), C25–C2–C32 120.0(3), N8–C18–N7 104.1(3), N9–C25–N10 106.3(3), N11–C32–N12 106.8(3).



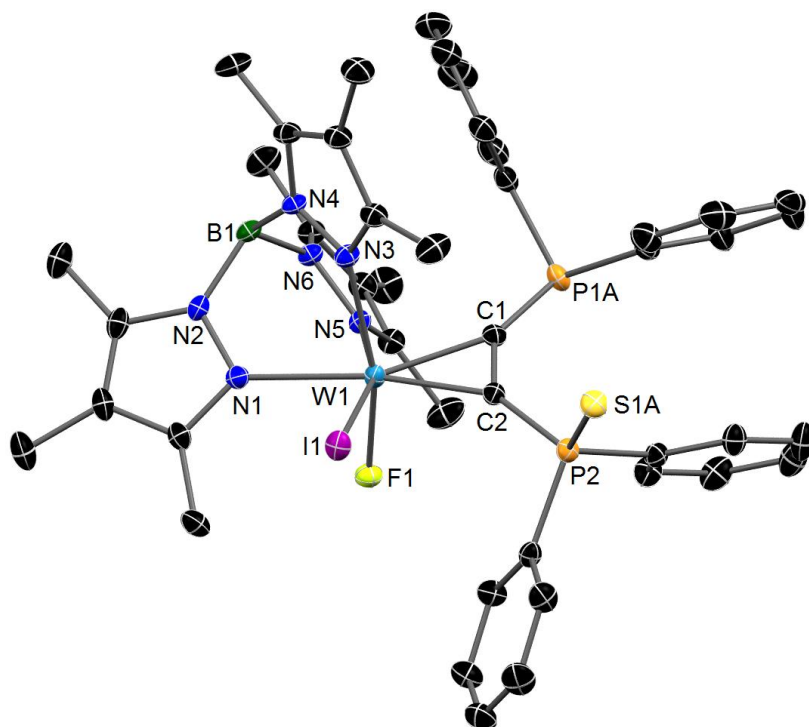
**Abbildung A4** Molecular structure of **15**<sup>+</sup> in the crystal of **15**-PF<sub>6</sub>·0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms except for the alkyne H, anions and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–N1 2.187(2), W1–N3 2.170(2), W1–N5 2.165(2), W1–C1 2.053(3), W1–C2 2.059(2), W1–C3 2.037(3), W1–C4 2.038(3), C1–C2 1.290(4), C1–C2–C5 143.4(2).



**Abbildung A5** Molecular structure of **23**-I in the crystal of **23**-I<sub>0.74</sub><sup>–</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>0.26</sub>·0.5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. The anion position (I2) is partially occupied by BF<sub>4</sub> (26 %). Only the major occupation is shown in the picture. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.776(2), W1–N1 2.253(3), W1–N3 2.234(3), W1–N5 2.163(3), W1–C1 2.031(4), W1–C2 2.058(4), W1–C3 2.031(4), C1–C2 1.332(5), C1–P1 1.780(4), C2–P2 1.816(4), P1–N7 1.607(4), P2–O2 1.498(3), N7–O2 2.818(6), N7–I2 3.434(5), P1–C1–C2 131.4(3), C1–C2–P2 128.4(3).

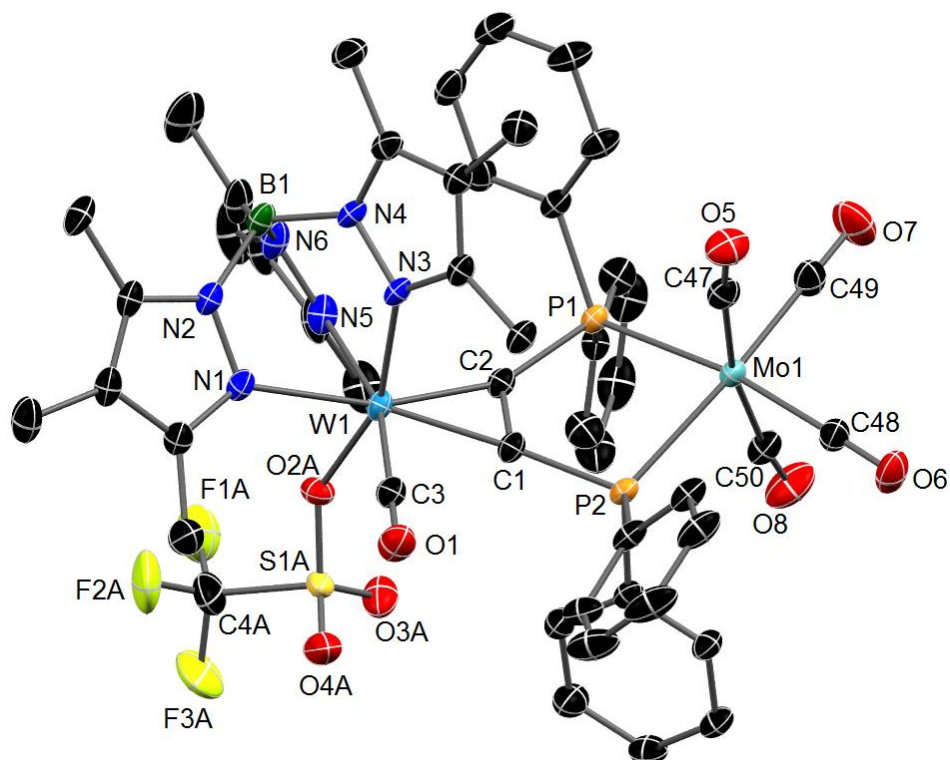


**Abbildung A6** Molecular structure of **24** in the crystal of **24**·1.35 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms except for the alkyne H and co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> have been omitted for clarity. The alkyne carbons / CO / I positions are disordered as well as the BF<sub>3</sub> moiety. However, the major contributions are depicted in the picture. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1A 2.7067(4), W1–N1 2.207(3), W1–N3 2.183(3), W1–N5 2.222(3), W1–C1A 2.082(5), W1–C2A 2.061(17), W1–C15A 1.948(7), C1A–C2A 1.321(19), C2A–P1 1.754(18), P1–O2 1.521(3), O2–B2A 1.469(18), C1A–C2A–P1 132.5(11), P1–O2–B2A 136.5(6).



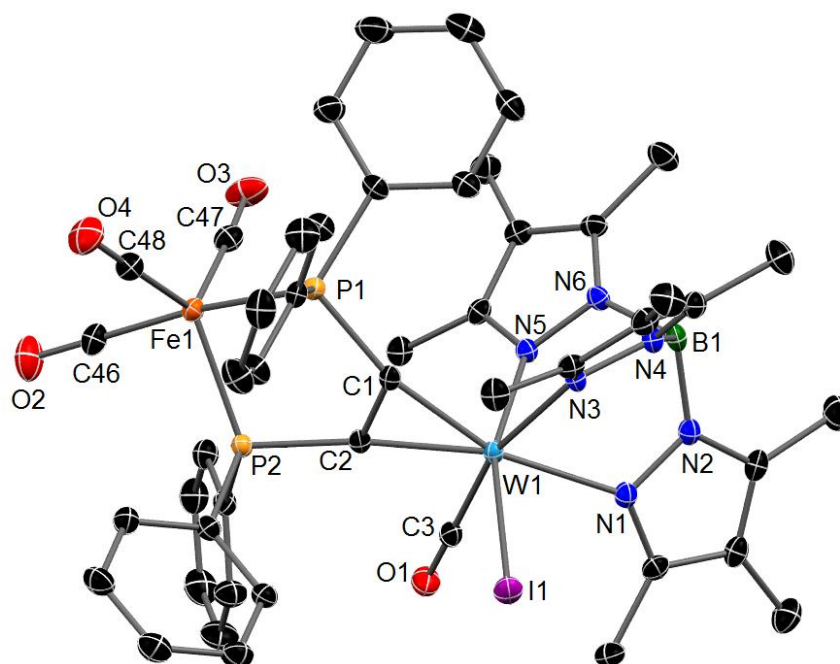
**Abbildung A7** Molecular structure of **26** in the crystal of **26**·0.5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. The complete alkyne moiety is disordered. For the second position one has to rotate the alkyne around the W–CC axis for 180°. The major position is shown in the picture. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.7815(4), W1–F1 1.8730(15), W1–

N1 2.251(2), W1–N3 2.197(2), W1–N5 2.182(2), W1–C1 2.069(2), W1–C2 2.064(2), C1–C2 1.321(3), C1–P1A 1.791(3), C2–P2 1.806(2), P2–S1A 1.9563(9), P1A–C1–C2 144.1(2), C1–C2–P2 138.1(2).

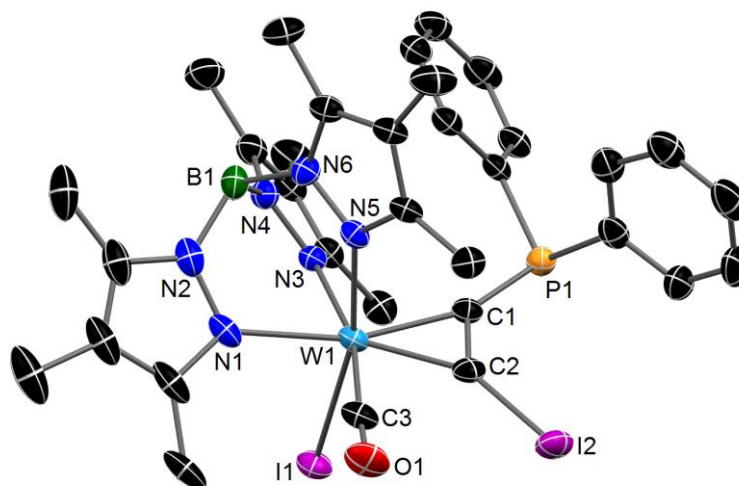


**Abbildung A8** Molecular structure of **28** in the crystal of **28**<sub>0.88</sub>**27**<sub>0.12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Only the major position is shown for the OTf / I disorder. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–O2A 2.081(4), W1–N1 2.240(2), W1–N3 2.138(2), W1–N5 2.234(2), W1–C1 2.070(3), W1–C2 2.032(3), W1–C3 1.974(3), C1–C2 1.328(4), C1–P2 1.847(3), C2–P1 1.821(3), Mo1–P1 2.5193(7), Mo1–P2 2.5219(7), Mo1–C47 2.034(3), Mo1–C48 1.993(3), Mo1–C49 1.990(3), Mo1–C50 2.044(3), P1–C2–C1 122.8(2), C2–C1–P2 120.7(2), P1–Mo1–P2 81.03(2), C47–Mo1–C50 170.24(12), C48–Mo1–C49 94.21(12).



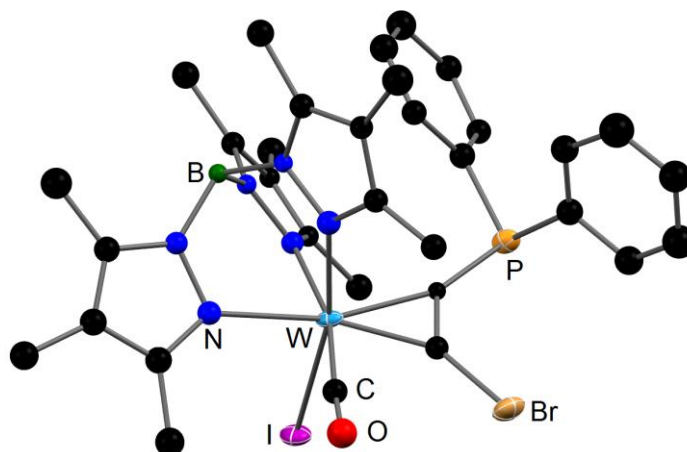


**Abbildung A9** Molecular structure of **29** in the crystal of **29**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.7939(2), W1–N1 2.247(2), W1–N3 2.233(2), W1–N5 2.160(2), W1–C1 2.041(3), W1–C2 2.054(2), W1–C3 1.976(3), C1–C2 1.332(3), C1–P1 1.828(3), C2–P2 1.835(3), Fe1–P1 2.2541(8), Fe1–P2 2.2169(8), Fe1–C46 1.775(3), Fe1–C47 1.776(3), Fe1–C48 1.772(3), P1–C1–C2 116.0(2), C1–C2–P2 118.9(2), P1–Fe1–P2 85.68(3), P1–Fe1–C46 171.06(10), C47–Fe1–P2 112.88(9), C48–Fe1–P2 128.13(10), C47–Fe1–C48 118.94(13).

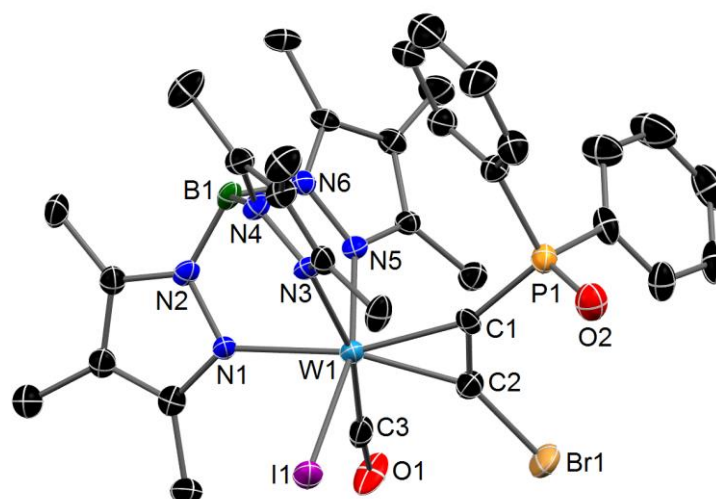


**Abbildung A10** Molecular structure of **43** in the crystal of **43**·0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.8012(4), W1–N1 2.231(4), W1–N3 2.233(4), W1–N5 2.187(4), W1–C1 2.062(5), W1–C2 2.030(5), W1–C3 1.976(5), C1–P1 1.787(5), C2–I2 2.056(5), C1–C2 1.327(7), C1–C2–I1 136.0(4), P1–C1–C2 134.2(4).

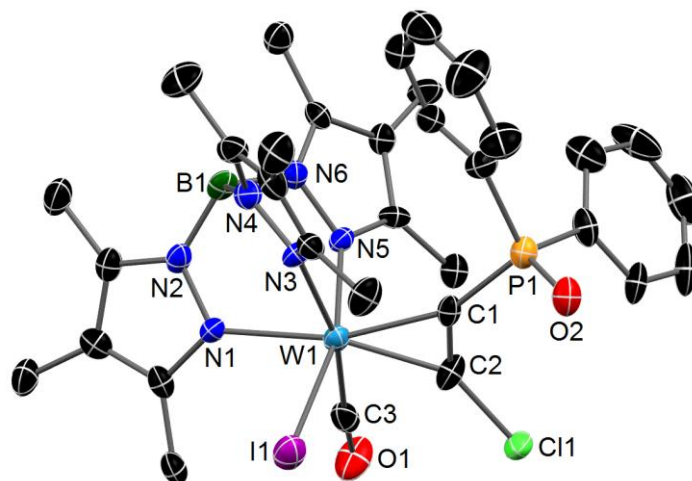




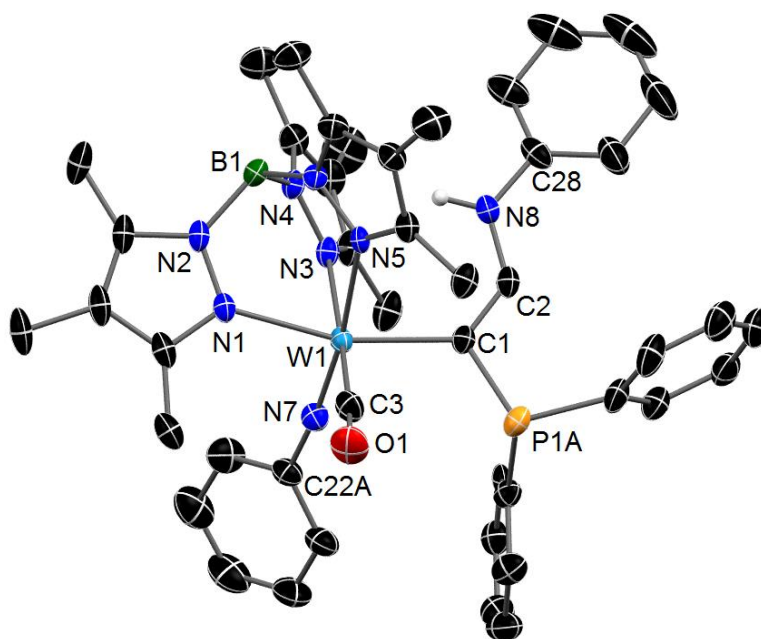
**Abbildung A11** Molecular structure of **42** in the crystal of **42**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> confirming the identity of **42**. Only the four heaviest atoms are calculated anisotropically. Unfortunately, crystal quality was very poor, so that no satisfying data set was obtained. However, the cell parameters were determined to be  $a = 44.37(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.594(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.952(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.34(8)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 7753(0) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , space group  $C2/c$ .



**Abbildung A12** Molecular structure of **44** in the crystal of **44**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ]: W1–I1 2.7876(6), W1–N1 2.204(6), W1–N3 2.220(6), W1–N5 2.178(6), W1–C1 2.070(8), W1–C2 2.022(8), W1–C3 1.980(9), C1–C2 1.301(11), C1–P1 1.790(8), C2–Br1 1.857(8), P1–O2 1.446(6), P1–C1–C2 134.8(7), C1–C2–Br1 138.3(7).



**Abbildung A13** Molecular structure of **45** in the crystal of **45**·0.25 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–I1 2.7741(9), W1–N1 2.223(9), W1–N3 2.227(8), W1–N5 2.170(9), W1–C1 2.075(10), W1–C2 2.047(12), W1–C3 1.986(13), C1–C2 1.305(18), C1–P1 1.779(11), C2–Cl1 1.800(12), P1–O2 1.475(8), P1–C1–C2 132.9(9), C1–C2–Cl1 139.3(10).



**Abbildung A14** Molecular structure of **46** in the crystal with thermal ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms and co-crystallized solvents have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: W1–N1 2.232(3), W1–N3 2.225(3), W1–N5 2.255(3), W1–N7 1.769(3), W1–C1 2.203(3), W1–C3 1.995(4), C1–C2 1.349(4), C1–P1A 1.85(2), C2–N8 1.377(4), N7–C22A 1.374(6), N8–C28 1.396(4), C1–C2–N8 128.2(3), C2–C1–P1A 112.6(5), N8–C2–C1–P1A 168.6(5).

## 6.3 DATEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN ZU 6.2

**Tabelle A1** Crystallographic details for complexes **8**-PF<sub>6</sub>, **9**-PF<sub>6</sub>, **10**-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and **15**-PF<sub>6</sub>.

	<b>8</b> -PF <sub>6</sub>	<b>9</b> -PF <sub>6</sub>	<b>10</b> -(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	<b>15</b> -PF <sub>6</sub>
empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PW	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PW·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> BCl <sub>0.18</sub> F <sub>12.82</sub> N <sub>12</sub> OP <sub>2</sub> W· CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W·0.5C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	942.42	984.88	1290.36	869.71
colour, habit	blue, block	green, block	orange, plate	green, plate
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Cc</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	15.2719(9)	10.9870(9)	8.185(3)	13.8214(5)
<i>b</i> / Å	16.0694(10)	12.2397(10)	28.631(9)	16.1560(5)
<i>c</i> / Å	15.7848(10)	15.8653(13)	21.880(7)	15.4088(5)
α / °	90	80.964(3)	90	90
β / °	103.865(3)	82.150(3)	96.286(17)	90.330(2)
γ / °	90	74.388(3)	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3760.9(4)	2019.3(3)	5096(3)	3440.7(2)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ <sub>calcd.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.664	1.620	1.682	1.679
μ / mm <sup>-1</sup>	3.189	3.037	2.536	3.550
λ <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)	173(2)
collected refl.	33554	64250	35008	60951
unique refl.	11226	14456	13907	12474
refl. <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	9938	13420	11060	9747
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0478	0.0429	0.0433	0.0433
parameters/restraints	426/8	519/15	426/8	426/21
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0343	0.0237	0.0462	0.0271
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0712	0.0540	0.0859	0.0700
GooF	0.997	1.040	1.073	1.009
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.197/−0.742	1.015/−0.882	1.661/−2.296	0.844/−0.877

Tabelle A2 Crystallographic details for complexes 23-I, 24, 26 and 28.

	23-I	24	26	28
empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>50</sub> B <sub>1.24</sub> F <sub>0.94</sub> I <sub>1.76</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W· 0.5C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW· 1.35CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> BFIN <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S W·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>49.87</sub> H <sub>48</sub> BF <sub>2.62</sub> I <sub>0.12</sub> MoN <sub>6</sub> O <sub>7.62</sub> P <sub>2</sub> S <sub>0.75</sub> W
M <sub>W</sub> / g·mol <sup>-1</sup>	1254.57	1086.45	1137.90	1295.47
colour, habit	yellow, plate	yellow, block	brown, block	green, block
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	P-1	P-1	P-1	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c
a / Å	12.299(10)	10.0270(3)	9.3734(13)	14.6421(3)
b / Å	14.606(10)	13.8203(4)	13.4924(19)	19.3059(3)
c / Å	14.868(12)	15.6892(5)	19.166(3)	19.3301(3)
α / °	84.84(3)	100.166(1)	75.855(7)	90
β / °	73.91(4)	93.082(1)	83.720(7)	103.833(1)
γ / °	73.72(2)	102.874(1)	72.913(6)	90
V / Å <sup>3</sup>	2463(3)	2076.38(11)	2244.8(6)	5305.73(16)
Z	2	2	2	4
ρ <sub>calcd.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.691	1.738	1.683	1.622
μ / mm <sup>-1</sup>	3.559	3.789	3.482	2.631
λ <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T / K	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	92651	118685	113905	94458
unique refl.	12482	13792	16194	19115
refl. I > 2σ(I)	10790	12245	14650	15312
R <sub>int</sub>	0.0469	0.0468	0.0347	0.0366
parameters/restraints	572/14	630/208	426/8	703/19
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0307	0.0379	0.0295	0.0339
wR <sub>2</sub> (all data)	0.0762	0.0834	0.0700	0.0784
GooF	1.085	1.164	1.121	1.049
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.941/−1.491	3.320/−3.606	2.636/−2.571	2.880/−2.636

**Tabelle A3** Crystallographic details for complexes **29**, **43**, **44** and **45**.

	<b>29</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>
empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>48</sub> BFeIN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> W·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> BI <sub>2</sub> N <sub>6</sub> OP W·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 0.5C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> BBrIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> BClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W·0.25C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	1297.20	1074.93	1055.28	956.71
colour, habit	black, block	green, block	green, block	green, block
crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	14.0299(5)	44.317(3)	17.1572(6)	17.2432(17)
<i>b</i> / Å	18.1907(5)	10.7293(7)	10.6439(4)	10.5007(9)
<i>c</i> / Å	20.5241(6)	16.9703(10)	22.0413(8)	21.9308(19)
α / °	90	90	90	90
β / °	106.868(1)	102.471(6)	90	90
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5012.7(3)	7878.8(9)	4025.2(3)	3970.9(6)
<i>Z</i>	4	8	4	4
ρ <sub>calcd.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.719	1.812	1.741	1.600
μ / mm <sup>-1</sup>	3.419	4.611	4.710	3.831
λ <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	87642	121130	37062	34169
unique refl.	18069	14260	12673	12775
refl. <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	14184	10688	10064	8545
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0648	0.0474	0.0637	0.0720
parameters/restraints	625/10	406/0	453/8	416/1
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0319	0.0490	0.0400	0.0490
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0736	0.0987	0.847	0.1370
GooF	1.011	1.063	0.999	0.830
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.859/−0.853	1.512/−1.637	0.899/−1.235	1.278/−1.411

**Tabelle A4** Crystallographic details for complex **46**.

	<b>46</b>
empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>50</sub> BN <sub>8</sub> OPW
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	944.56
colour, habit	orange, block
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.261(3)
<i>b</i> / Å	11.441(4)
<i>c</i> / Å	17.894(5)
α / °	73.525(14)
β / °	82.944(11)
γ / °	75.482(12)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2136.8(12)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calcd.</sub> / g·cm <sup>-1</sup>	1.468
μ / mm <sup>-1</sup>	2.785
λ <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)
collected refl.	86894
unique refl.	15422
refl. <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	12755
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0581
parameters/restraints	574/52
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0401
w <i>R</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0861
GooF	1.054
resid. density [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.134/−1.322

## 6.4 LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

Name: Kai (Alexander) Helmdach  
 Geburtsdatum: 20. Oktober 1989  
 Geburtsort: Peine

### Schulbildung

1996–2000 Grundschole Lehre  
 2000–2002 Orientierungsstufe Lehre  
 2002–2009 Gymnasium Martino-Katharineum, Braunschweig  
 mit Abschluss des Abiturs

### Hochschulbildung

10/2009–07/2012 Studium der Chemie an der Universität Rostock  
 mit Abschluss des *Bachelor of Science* für die Arbeit:  
 »Synthese und Reaktionsvermögen eines neuen Iod-Alkin-  
 Komplexes mit Wolframzentrum« angefertigt im AK Seidel

10/2012–07/2014 Studium der Chemie an der Universität Rostock  
 mit Abschluss des *Master of Science* für die Arbeit:  
 »Reaktionsverhalten von Halogenalkinen am  
 Tp'W Komplex-Baustein« angefertigt im AK Seidel

10/2014–04/2017 Promotion und Anfertigung der Dissertation am Institut für  
 Chemie an der Universität Rostock im AK Seidel,  
 Tag der Verteidigung: 24.10.2017

### Berufstätigkeit

10/2014–12/2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
 Metallorganische Chemie (Prof. Dr. Wolfram W. Seidel)  
 des Instituts für Chemie an der Universität Rostock

**Publikationen (peer-review)**

1. »Spontaneous Formation of an  $\eta^4$ -Ethylene Bis(carbene) Ligand by Alkyne Coupling at Rhenium(III)«  
S. Kleinschmidt, D. Schallenberg, K. Helmdach, A. Hinz, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2015**, 34, 1091–1097.
2. »Spontaneous Formation of an  $\eta^2$ -C, S-Thioketene Complex in Pursuit of Tungsten(IV)-Sulfanylalkyne Complexes«  
K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2300–2305.
3. »Dual nucleophilic substitution at a W(II)  $\eta^2$ -coordinated diiodo acetylene leading to an amidinium carbyne complex«  
K. Helmdach, J. Ruger, A. Villinger, W. W. Seidel,  
*Chem. Commun.* **2016**, 52, 2616–2619.
4. »Synthesis and Activation Potential of an Open Shell Diphosphine«  
K. Helmdach, S. Ludwig, A. Villinger, D. Hollmann, J. Kösters,  
W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5894–5897.
5. »Sterically Encumbered Metalla-diphosphines: Unlocking Alkyne Rotation by Pt<sup>II</sup> Coordination«  
K. Helmdach, S. Dörk, A. Villinger, W. W. Seidel,  
*Dalton. Trans.* **2017**, 46, 11140–11144. (**Inside Front Cover**)



**Konferenzbeiträge (Posterbeitrag oder Vortrag)**

- 11/09/2014      »Dual nucleophilic substitution at a dihalogenacetylen-W(II)-complex leading to an amidiniumcarbine«  
Posterbeitrag beim 17. Norddeutschen Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Rostock.
- 23/03/2015      »Tungsten coordinated halogen alkynes acting as precursor for heterodonor substituted complex ligands«  
Posterbeitrag beim 11. Koordinationschemie-Treffen, Paderborn.
- 07/09/2015      »Synthesis, Coordination Chemistry and Redox Activity of Bidentate W-P,P Alkyne Complex-Ligand«  
Posterbeitrag beim 18. Norddeutschen Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Goslar.
- 19/10/2015      »NO-Splitting by a cationic W-P,P'-Alkyne Complex«  
Vortrag beim 16<sup>th</sup> International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Lichtenfels.
- 29/02/2016      »Coordination Chemistry of P,P'-Alkyne Complexes and Their Unprecedented Ability to Split NO«  
Vortrag beim 12. Koordinationschemie-Treffen 2016, Kiel.
- 21/07/2016      »Splitting Of NO By A Cationic Bisphosalkyne Complex«  
Posterbeitrag bei der 27<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), Melbourne (AUS).
- 20/02/2017      »Configuration dependent Oxidation States in a Binuclear W/Ru System with P/S Donoralkyne as Bridging Ligand«  
Vortrag beim 15<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Mainz.